

М. Р. Зиганшина, Э. Д. Усманова

МАРГАНЦЕВЫЕ ПИГМЕНТЫ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЕКОРАТИВНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Ключевые слова: алкидный лак ПФ-060, манганит-силикат кальция, манганит кальция, манганит-фосфат кальция, красный железоксидный пигмент, укрывистость, светостойкость, декоративные покрытия.

В статье исследована возможность применения марганцевых пигментов в покрытиях декоративного назначения. Показано, что синтезированные пигменты по пигментным свойствам не уступают широко используемым в промышленности декоративным и противокоррозионным пигментам.

Keywords: alkyd varnish of PF-060, calcium manganite-silicate, calcium manganite, calcium manganite-phosphate, covering ability, svetostoykost, decorative coverings.

Short summary: possibility of application of manganese pigments in coverings of decorative appointment is investigated. It is shown that the synthesized pigments on pigmentary properties characteristics don't concede to widely used in industry decorative and anticorrosive pigments.

Введение

Технический прогресс в различных областях народного хозяйства сопряжен со все возрастающей агрессивностью окружающей среды, что усложняет решение задачи защиты различных объектов от ее воздействия. Одновременно, конкурентная борьба вызывает настоятельную необходимость уделять повышенное внимание внешнему эстетическому оформлению изделий. Наиболее эффективным путем одновременного решения этих, а также ряда специальных задач является нанесение на поверхность изделий, зданий, сооружений полимерных покрытий, подавляющее большинство из которых представляют собой композиционные материалы. Важным компонентом последних являются пигменты природа, характеристики и содержание которых в покрытии во многом определяют его качество и область применения.

Методика выполнения

Пигменты манганит-силикат кальция (МСК) и манганит-фосфат кальция (МФК) были получены в процессе синтеза методом окислительно-восстановительного соосаждения. Маслосмолность пигментов первого рода определяем с помощью стеклянной палочки. Определение плотности пигмента проводилось по ГОСТ 21119.5-75. Укрывистость определяли по ГОСТ 8784-75. Содержание в пигментах водорастворимых веществ определяли методом горячей экстракции. Степень перетира определяли на приборе Клине по ГОСТ 6589-74. Массовую долю нелетучих веществ определяли по ГОСТ 17537-72, условную вязкость – по ГОСТ 8420-74. Формальную степень окисления марганца в полученных соединениях определяли по методике, описанной в литературе [1].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Пигменты для красок, лаков и других видов полимерных покрытий являются их необходимым составным элементом, поскольку придают им не только определенный цвет, но также дополнительные свойства и характеристики, обеспечивая более длительный срок эксплуатации и защитные функции.

Однако такие специальные свойства материалам добавляют именно неорганические пигменты, обладающие в то же время небольшим количеством цветов. В отличие от них органические пигменты носят, скорее, декоративный характер, служат для использования в интерьерных и художественных красках, и имеют куда более разнообразные и насыщенные оттенки.

Выбор пигментов должен быть и экономически обоснованным. В настоящее время неорганические пигменты в большей степени имеют невысокую стоимость по сравнению с органическими, например, железоксидные пигменты, а также обладают более высокими эксплуатационными характеристиками такими как светостойкость, фотохимическая активность и невысокой маслосмолностью [2].

Влияние пигментирования на характеристики полимерных покрытий, определяется цветом, дисперсностью, природой поверхности частиц, содержанием водорастворимых веществ и способностью его водной вытяжки ингибировать коррозию металлов.

С учетом изложенного и необходимости сохранения перечисленных характеристик в процессе атмосферных и других воздействий большой интерес представляют собой соединения марганца. Высокая окисляющая способность веществ, содержащих марганец со степенью окисления IV и выше, позволяет предположить проявления у пигментов на их основе ингибирующих свойств. Кроме того, известно, что марганецсодержащие соединения обладают каталитической активностью, иными словами на поверхности их частиц существуют активные центры, участие которых в межфазных взаимодействиях также может проявиться в виде положительных эффектов при их использовании в качестве пигментов [3].

В этой связи, синтез и разработка технологии получения новых полифункциональных малотоксичных марганецсодержащих пигментов, способствующих полимерным покрытиям высокие декоративные, физико-механические и защитные свойства является актуальным.

Ранее были исследованы свойства осажденных манганитов металлов II группы таблицы Д.И. Менделеева. Установлено, что полученные соединения характеризуются высокими декоративными и защитными свойствами. При более подробном изучении противокоррозионных свойств природных и синтетических соединений марганца (4+) было выявлено, что наилучшим является синтезированный манганит кальция [4]. Однако, высокое содержание водорастворимых веществ затрудняет использование данных веществ в полимерных композициях в роли наполнителя.

Одна из возможностей снижения водорастворимых веществ является соосаждение с малорастворимыми или нерастворимыми солями [3]. Соединениями для снижения токсичности противокоррозионных покрытий взамен хром- и свинецсодержащих, являются фосфаты и силикаты.

Первый этап работы заключался в модификации МК фосфатом кальция и силикатом кальция. В результате соосаждения были получены соотношения МФК и МСК, содержание водорастворимых веществ не превышает 1%. Получены порошкообразные вещества коричневого цвета не растворяются в воде и не разлагаются ею.

Обязательным условием получения качественных пигментированных композиционных материалов является равномерное распределение частиц твердой фазы в дисперсионной среде. Необходимые эксплуатационные свойства покрытий достигаются при условии определенной степени дисперсности частиц пигмента и наполнителя [5].

Для оценки возможности использования полученных соединений в качестве декоративных пигментов, исследовали скорость дезагрегации. В качестве пленкообразующего вещества был выбран широко используемый в лакокрасочной промышленности алкидный лак ПФ-060. В результате исследования частиц синтезированных веществ установлено, что скорость дезагрегации полученных соединений выше скорости дезагрегации широко распространенного коричневого железоксидного пигмента (рисунок 1).

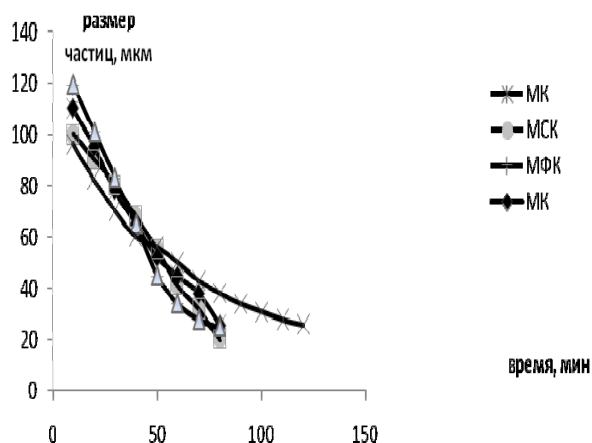


Рис. 1 – Зависимость дисперсности от времени дезагрегации

Учитывая всё вышеизложенное можно сделать вывод о том, что синтезированные продукты обладают свойствами позволяющими использовать их для наполнения в композиционных покрытиях.

К свойствам, позволяющим использовать дисперсные вещества в качестве пигментов при получении композиционных материалов, помимо диспергируемости, относятся оптические характеристики, такие как укрывистость и интенсивность. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Свойства пигментов, используемых для наполнения

пигмент	средняя степень окисления марганца	цвет	pH, водной вытяжки	Маслоемкость 1 рода, г/100г	плотность, г/см ³	укрывистость, г/м ²	содержание веществ растворимых в воде, %
МК	4	коричневый	7	43	2,91	14	5,25
МФК	4	коричневый	7	51	3,41	30	0,5
МСК	4	коричневый	7	37	3,23	12	0,5
Природная марганцевая коричневая КЖП	–	коричневый	–	40	–	14-30	–
КЖП	–	коричневый	6-8	20-30	4,7	7	0,5

Из полученных данных видно, что синтезированные пигменты МФК и МСК обладают низкой укрывистостью и не значительно уступают КЖП, что исключает необходимость дополнительного введения в рецептуру композиционных материалов кроющих пигментов. Повышение значений маслоемкости в сочетании с практически одинаковой плотностью в ряду от манганита кальция к образцу МФК свидетельствует об изменениях размеров и уменьшении плотности упаковки пигментных частиц.

Одно из важнейших характеристик пигментов является условная светостойкость. Под светостойкостью пигмента понимают его способность сохранять свой цвет под действием света. Изменения цвета могут быть необратимыми или обратимыми.

Результаты испытаний показали, что полученные вещества имеют хорошие показатели по светостойкости. Снижение яркости составляет 0,5%, что входит в пределы допустимых значений снижения коэффициента отражения, который составляет 6%. Для сравнения, светостойкость пигментов коричневых железоксидных составляет 8%. На рисунке 2 представлены характерные кривые для образцов МФК1:TiO₂10.

Ранее было установлено, что алкидные покрытия, пигментированные соединениями марганца, не уступают, а по некоторым показателям превосходят промышленно выпускаемую грунтовку ингибирующего типа ГФ-0119, содержащий в качестве противокоррозионного пигмента тетраоксихромат

цинка [1,2]. В таблице 2 приведены основные малярно-технические свойства выбранных покрытий.

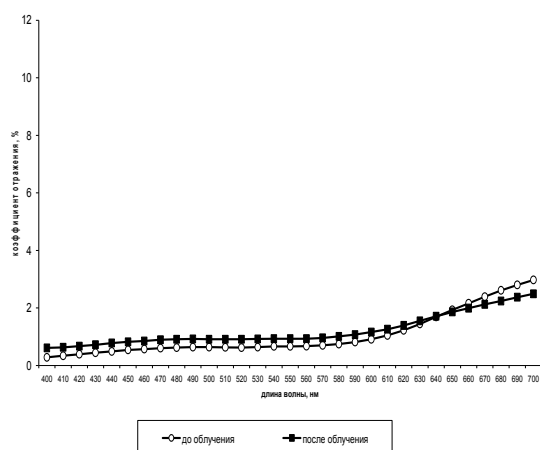


Рис. 2 – Светостойкость

Таблица 2 - Основные малярно-технические свойства алкидных эмалей

Наименование показателя	ПФ-115 ГОСТ 6465-76	Декора- тивная эмаль на основе лака ПФ- 060
Цвет эмали	Красно- коричне- вый 619,622	Светло- коричне- вый
Внешний вид пленки	После высыхания эмаль должна образовывать гладкую, однородную без расслаивания, оспин, потеков, морщин и посторонних включений поверхность. Допускается небольшая шагрень	
Массовая доля нелетучих веществ, %	64-70	54
Степень перетира, мкм, не более	25	25
Укрывистость высушенной пленки, г/м2, не более	40	30
Время высыхания до степени 3 не более, при (20±2) °С, ч	24	12
Твердость пленки по маятниковому прибору М-3, условные единицы, не менее	0,25	0,35
Эластичность пленки при изгибе, мм, не более	1	1
Прочность пленки при ударе на приборе У-А, см	50	50
Адгезия пленки, баллы, не более	1	1

Учитывая все выше изложенное можно сделать вывод о том, что синтезированные продукты отличаются чистым цветом, высокой дисперсностью и интенсивностью, отсутствием абразивных примесей и легкой диспергируемостью в пленкообразователях, светостойкостью и атмосферостойкостью. Отличаются высокой укрывистостью, стойкостью к действию солей, непрозрачны для ультрафиолетовых лучей и придают красочной пленке значительную механическую прочность и непроницаемы для влаги, что позволяет их широко использовать для окраски по известке, цементу и бетону, а также для полиграфических, художественных и масляных красок и эмалей.

Литература

1. Зиганшина М.Р. Определение формальной степени окисления марганца в пигментах для полимерных покрытий // Вестник, КГТУ – 2010. – №11. – С.529-532.
2. Индейкин Е.А., Лейбзон Л.Н., И.А. Толмачев, Пигментирование лакокрасочных материалов. - Л.: Химия, 1986. – 160 с.
3. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. - Л.: Химия, 1974. - 656 с.
4. Зиганшина М.Р. Противокоррозионные свойства покрытий, пигментированных соединениями марганца / 5-я Международная научно-практическая конференция. Современные тенденции в производстве лакокрасочных материалов. – Москва, 2007 г.
5. Розенфельд И.Л., Рубенштейн Ф.И., Жигалова К.А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями, - М.: Химия, 1987.-224 с.
6. Зиганшина М.Р. Оценка противокоррозионных свойств природных и синтетических марганецсодержащих пигментов / М.Р. Зиганшина, С.Н. Степин, Э.Д. Гатауллина // Вестник, КГТУ – 2006. – №4. – С.135-141.