

Механоактивированные пигменты и практика их применения в строительных красках

Кузьмина Вера Павловна, Академик АРИТПБ, кандидат технических наук, генеральный директор ООО «Колорит-Механохимия» - Технический эксперт Союза производителей сухих строительных смесей.

Kuzmina Vera Pavlovna, Ph.D., Academician ARITPB, the General Director of Open Company "Colourit-Mehanohimia" - the Technical expert of The Union of manufacturers of dry building mixes.

Аннотация

В статье рассмотрен ассортимент и области применения механоактивированных пигментов в строительных красках и грунтовках. Также рассмотрен способ применения механоактивированных пигментов в производстве масляных красок и пентафталевых эмалей. Предложения стройиндустрии являются новым направлением развития технологии получения строительных лакокрасочных материалов в промышленном объеме.

The summary

In this article there is considered the assortment and scopes of mechanical activated pigments in building paints and the results of first coats examining. Also it is considered the way of mechanical activated pigments application in manufacture of oil paints and пентафталевых enamels. Offers стройиндустрии are a new direction of development of technology of reception of building paint and varnish materials in industrial volume.

Согласно утверждению авторов [1] при изготовлении пигментов не ставится цель получения химических веществ. В первую очередь важно, чтобы продукт реакции обладал набором специфических пигментных характеристик (цвет, интенсивность, укрывистость, маслосъемность, диспергируемость).

В зависимости от кристаллической структуры, которая определяется условиями кристаллизации и существования кристалла, пигменты могут иметь различные кристаллические решетки, различаться по цвету, коэффициенту преломления, плотности и вышеперечисленным свойствам.

Природные и синтетические пигменты имеют кристаллическое строение. По природе структурных элементов в пигментах различают атомные, молекулярные и ионные кристаллические решетки.

Атомные кристаллические решетки состоят из атомов, связанных ковалентными связями. Представители этого типа сравнительно немногочисленны: алмаз, кремний и др.

Молекулярные кристаллические решетки состоят из молекул, связанных межмолекулярными (вандерваальсовыми) силами. Молекулярную решетку

имеют все органические пигменты и часть неорганических (оксиды металлов).

В узлах ионных кристаллических решеток расположены ионы, связанные электростатическими силами (ионными связями). По прочности эти решетки уступают атомным, но превосходят молекулярные. Кристаллами этого типа являются свинцовые крона, кадмиевые пигменты и др.

Некоторые пигменты имеют смешанные (промежуточные) структуры или несколько различных кристаллических форм, соответствующих одному и тому же химическому соединению (полиморфизм).

Большинство получаемых в технике кристаллических веществ, и в частности неорганические пигменты, состоят из мелких и мало совершенных кристаллов с большим количеством дефектов.

Кристаллическая структура во многом определяет все свойства пигментов, характеризующие их поведение при технологической переработке. Все пигменты даже самые высокодисперсные (ультрамарин, железная лазурь) состоят из кристаллических агрегатов, а не из монокристаллов. При этом состав поверхностного слоя отличается от среднего состава пигментных частиц. Химическое строение поверхности пигментных частиц зависит от метода получения и определяет их коллоидно-химическое поведение в красочных системах [1].

Одним из основных, характерных свойств пигмента является **светостойкость** - свойство пигмента сохранять свой цвет при воздействии естественного и искусственного дневного света. Фотохимические реакции, вызывающие изменение оптических характеристик неорганических пигментов, вызываются коротковолновой частью светового излучения. Светостойкость пигментов зависит от их отражательной способности в коротковолновой части видимого спектра и в ультрафиолетовой области. ***Силикаты кальция отличаются высокой светостойкостью за счет малого поглощения в ультрафиолетовой области.***

Из-за высокого показателя преломления белый пигмент, диоксид титана, употребляют в производстве перламутровых пигментов и лакокрасочных материалах, например, в строительных красках. В некоторых областях применения дисперсность диоксида титана до диапазона нано имеет ведущее значение, например в технологиях получения защитных покрытий многоцелевого назначения.

Японский производитель TiO_2 «nano», предлагает водную суспензию нано диоксида титана под маркой nanoYo. NanoYo действует, как катализатор химической реакции после распыления на поверхностях объектов. Нано диоксид титана воздействует на фото-каталитические реакции в присутствии

света на исследуемой поверхности с «nanoYo». При этом имеет место химическая реакция, при которой убиваются и удаляются ароматы, пылевые осадки, вирусы, bacterias, и т.д. Это предотвращает также процессы ржавления. (см. Nano Titanium Dioxide in a water basis covering. <http://www.asia.ru/ru/ProductInfo/922313.html>).

«NanoYo» - безопасен для человека при соприкосновении, поскольку он имеет неполярные молекулы, наименьший размер частиц 2~5 nm. Он прозрачен. Он не видим человеческим глазом.

«NanoYo» хорошо сочетается со всеми известными функциональными добавками и придаёт различным покрытиям самоочищающееся свойство. Происходит это так: когда солнечные лучи касаются стен здания, диоксид титана, входящий в их состав, действует, как катализатор, и ускоряет химические реакции. Загрязнения самой различной природы – бактерии, споры бактерий, плесень, которыми покрыты стены любого здания, просто разлагаются на воду, кислород и соли в присутствии катализатора.

Цвет пигментов определяется совокупностью явлений рассеяния и поглощения света их частицами. В случае селективного поглощения света частицами пигмента на каком-либо участке видимой области спектра электромагнитных колебаний рассеянный свет, попадающий в органы зрения человека, вызывает ощущение цвета. Видимая область спектра приходится на длины волн 760 - 380 нм. Объект, равномерно рассеивающий либо полностью или частично поглощающий свет во всей видимой области спектра, является бесцветным (белым, чёрным или серым). Если вещество поглощает какую-то часть спектра, то оно будет окрашено в цвет, дополнительный к поглощенному. Дополнительными называют цвета, способные при сложении давать белый цвет. Ниже показана зависимость цвета вещества от цвета и длины волны поглощённого света:

Цвет поглощённого света	Длина волн поглощённого света, нм	Цвет вещества
Фиолетовый	400 - 435	Желто-зеленый
Синий	435 - 490	Желтый
Глубовато-зеленый	490 - 510	Красный
Зеленый	510 - 560	Пурпурный
Желто-зеленый	560 - 580	Фиолетовый
Желтый	580 - 595	Синий
Оранжевый	595 - 610	Оранжевый
Красный	610 - 750	Зеленовато-голубой
.	.	Сине-зеленый
.	.	.

Окрашенные вещества, поглощающие свет в видимой части электромагнитного спектра, обычно подразделяются на несколько групп:

1. Соли и оксиды, образованные ионами с заполненными электронными оболочками (оксид цинка, литопон).

2. Соли и оксиды, образованные ионами с незаполненными электронными оболочками, а именно: крона, железная лазурь, окись хрома, железистоокисные пигменты и др.). Однако на их цвет влияет не только природа ионов, но и кристаллическая структура вещества.

3. Соединения, содержащие металл в двух различных валентных состояниях (свинцовый и железный сурик).

4. Бесцветные вещества, окрашенные за счет включения окрашенных молекул ионов или создания собственных дефектов кристаллов, которые обусловлены наличием вакансий и смещений атомов и ионов и называются F и V - центрами окраски. Этот тип окрашенных соединений широко распространен в природе (охра, ляпис-лазурь промышленное название ультрамарин).

В данной статье рассматривается механохимический способ получения подобных пигментов и практика их применения в лакокрасочных материалах.

5. Органические соединения, содержащие хромофорные группы (нитро нитрозо-, азо- и карбонильную) [2].

Как известно *свет* определенной длины волны (определенной частоты или, следовательно, определенной энергии) *поглощается* в том случае, *если его энергия соответствует энергии перехода электрона в более высокое энергетическое состояние*.

Частота электромагнитных колебаний, которые могут вызвать переход электрона с более низкого энергетического уровня на более высокий, определяется вторым квантовым уравнением Бора, так называемым частотным уравнением:

$$E_1 - E_2 = h\nu,$$

где E_1 - энергия атома в исходном состоянии; E_2 - энергия атома в возбужденном состоянии; h - постоянная Планка; ν - частота. В любом случае, для того чтобы соединение было окрашенным, необходимо наличие электронов в атоме, которые могут быть подняты на более высокий уровень таким образом, чтобы частота ν из второго квантового уровня Бора соответствовала области видимого света.

При механохимической активации смеси бесцветного (белого) наполнителя и химически осажденных пигментов имеют место электронные переходы,

вызванные дефектами кристаллической структуры (см. патенты РФ №№ 2205850, 2212422) http://www1.fips.ru/fips_serv1/fips_servlet.

Цвет кристаллического вещества может определяться наличием в нем точечных дефектов [3], которые служат причиной появления добавочных энергетических уровней. Соответствующие им электронные переходы могут происходить под действием электромагнитного излучения видимой части спектра.

Центром окраски может быть **анионная вакансия**, которая, действуя как положительный заряд, захватывает свободный электрон, поставляемый каким-либо примесным атомом; такой центр окраски называют F-центром.

Центром окраски может являться совокупность **катионной вакансии и дырки**; такой центр называется V-центром.

Могут быть и более сложные центры, состоящие из двух анионных вакансий и электрона или совокупности F-центра, катионной и анионной вакансий.

Наличием центров окраски определяется цвет ультрамарина, кристаллическая решетка которого представляет собой решетку алюмосиликата. Эта решетка состоит из общих для двух тетраэдров атомов

кислорода и чередующихся атомов кремния и алюминия. Вследствие меньшей валентности алюминия алюмосиликатный каркас заряжен отрицательно, катионы натрия, уравнивающие отрицательный заряд каркаса, равномерно распределены внутри него.

Основными «процесс-цветами» (Euroscale Process Colors), смешивая которые можно



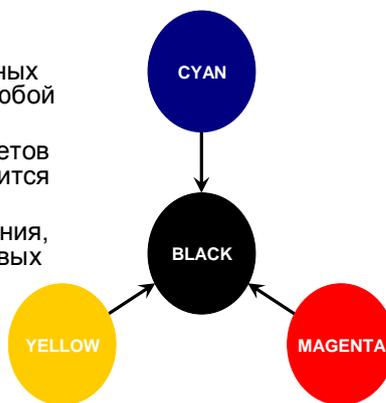
Фото 1. Промышленная установка для механоактивации пигментов. Представители ТОО «Химик» г. Лабинск Краснодарского края получают партию механоактивированных пигментов. Слева – направо: Худорожкова Вера Анатольевна - нач. лаб. эксперимент. лаборатории, Кузьмина Вера Павловна – Генеральный директор ТОО «Колорит», автор, разработчик и изготовитель пигментов; Величко Людмила Николаевна – Главный технолог.

получить любой цвет, считаются три – голубой (PANTONE Process Cyan C), пурпурный (PANTONE Process Magenta C) и желтый (PANTONE Process Yellow C). Но для формирования желаемого цвета необходимо использовать только их эталонные оттенки (стоцентные плашки – термин полиграфистов) в соответствии с PANTONE process coated EURO.

Синтетические пигменты производились механохимическим способом на участке декоративных материалов «белого» производства ОАО «Щуровский цемент», продавались в полиэтиленовых бидонах «на сторону» для производства строительных красок (см. патент РФ №№ 2142485, 2142484). Эти же механоактивированные пигменты использовались в собственном производстве цветных портландцементов (см. патент РФ 2094403) и сухих строительных смесей на Щуровском заводе ЖБК и СД Московской железной дороги (см. патент РФ № 2182137). http://www1.fips.ru/fips_servl/fips_servlet

В 1999 году за внедрение в производство новой технологии получения механоактивированных пигментов (см. патент РФ №№ 2205849, 2205850, 2212422) и цветных портландцементов губернатор Московской области наградил ОАО «Щуровский цемент» золотой медалью на выставке «70 лет Московской области».

- Основные цвета – голубой, пурпурный и желтый
- При смешивании их эталонных оттенков можно получить любой цвет
- При смешении этих трех цветов в равных пропорциях получится черный цвет
- CMYK – система цветоделения, использующая четыре базовых цвета:
Cyan – голубой;
Magenta – пурпурный;
Yellow – желтый;
black – черный



При смешении эталонных цветов в равных пропорциях можно получить черный цвет. Система цветоделения CMYK использует четыре цвета – голубой (CYAN), пурпурный (MAGENTA), желтый (YELLOW) и черный

(BLACK).

Рис. 1. Формирование цвета

На рис. 2 приведены накраски цветообразующих механоактивированных органических пигментов на белом (прозрачном) неорганическом цветоносителе, полученных в виброцентробежной мельнице при ускорении 10g. Полученные пигменты были испытаны в разбеле с заменителем диоксида титана (слева) и с диоксидом титана (справа) по принятой методике.

Каждому цвету PANTONE соответствует его самый близкий аналог, полученный смешением триадных цветов.

Для расчета производственной рецептуры механоактивированных пигментов, получаемых согласно патенту путём физического смешения органических пигментов базовых цветов и прозрачного наполнителя, использовался

PANTONE process coated EURO (CMYK). Полученная смесь подвергалась постадийной механоактивации при ускорении 10g (см. рис.3).

На производственных мощностях ОАО «Щуровский цемент» в 1997 году в

грамм	белой однопигментной эмалию		однопигментной эмалию		однопигментной эмалию	
	"Хризантема"	титана	"Хризантема"	титана	"Хризантема"	титана
0						
2,5						
5						
10						
20						
40						

Рис. 2. Накраски цветообразующих механоактивированных органических пигментов на белом (прозрачном) неорганическом цветоносителе.

промышленной печи для обжига белого цемента впервые в мире было получено алюмосиликатное соединение кальция (см. патент РФ № 2120914). Это алюмосиликатное соединение кальция было использовано для промышленного получения механоактивированных пигментов. Другие природные наполнители в большом ассортименте были опробованы параллельно в опытно-промышленных испытаниях технологии получения механоактивированных белых и цветных пигментов.

Эти пигменты использовались для фресковой и иконной росписи в пяти храмах Москвы, Коломны и Рязанской области [4-8]. Строительные краски с применением механоактивированных пигментов, представленных выше, изготавливались в промышленных условиях на ТОО «Химик» г. Лабинск Краснодарского края. Производство красок с механоактивированными пигментами было прекращено в связи со сменой собственника. На том же заводе были произведены грунтовки и другие виды лакокрасочной продукции, которые не были защищены патентами.

Мы рассмотрели историю вопроса. Далее рассмотрим аспекты применения механоактивированных пигментов в технологии получения строительных красок.

Строительные масляные краски получали в шаровых мельницах следующим образом.



Рис. 3. Накраски механоактивированных пигментов, смешанных по Pantone «СМУК»

Наполнитель или смесь наполнителей просеивали на вибросите (количество ячеек 918 на см²) и подавали вместе с пигментами в шаровую мельницу, заполненную стеатитовыми мелющими телами. Перетир смеси осуществляли при скорости 30±6 об/мин до гомогенного состояния. Коэффициент загрузки мельницы шарами был равен 0,5 - 0,55 от рабочего объема барабана.

Затем в шаровую мельницу, в случае отсутствия выполнения операции предварительного смешения в отдельно стоящем смесителе, вводили 70 мас.% связующего от необходимого рецептурного количества.

В качестве связующего использовали: олифу масляную, например, олифу из полувывсыхающего подсолнечного масла, или любую другую типа "Оксоль", комбинированную из смеси льняного и подсолнечного масел (К-2, К-3, К-4, К-5), олифу натуральную льняную, олифу натуральную конопляную, олифу алкидную (глифталевую, пентафталевую, ксифталевую), или их смесь в любом совместимом сочетании. Далее смесь перетирали до степени перетира 100 мкм. Затем вводили в подогретом виде остаток олифы и, если это необходимо, сиккатив и снова перетирали, теперь до степени перетира не более 80 мкм. В таблице 1 приведены заводские требования к малярно-техническим свойствам строительных масляных красок. В таблице 2 приведены малярно-технические свойства опытно-промышленных партий

масляных красок на механоактивированных пигментах, испытанных на соответствие требованиям заводских Технических условий.

Таблица 1

Показатели	белая	цветные
1. Условная вязкость по ВЗ-4 при 20 ± 2 °С, с	80 - 130	50 - 120
2. Содержание летучих веществ в краске, %	32 - 35	менее 26 %
3. Укрывистость краски, г/м ²	120	50 - 170
4. Продолжительность высыхания, час	не более 24 ч	не более 24 ч
5. Цвет и внешний вид	по эталону	по эталону

В таблице 3 приведены рецептуры испытываемых масляных красок.

В таблице 4 приведены сравнительные усреднённые характеристики масляных красок на механоактивированных пигментах, производимых в течение трёх месяцев и испытанных на соответствие требованиям ГОСТ 10503.

В рассматриваемом способе получения краски обязательным условием качественного перетирания компонентов смеси является степень заполнения мельницы, которая не должна быть более 0,7. Общее время перетира до 80 мкм составляло не более 7,5 часов, что было значительно меньше, чем в заводском способе. Полученную краску ставили "на тип" в соответствии с эталоном, проверяли соответствие показателей требованиям нормативно-технической документации. В случае отклонения вязкости от заданного регулировали её введением необходимого количества уайт-спирита, после чего готовую краску подавали на фасовку.

При введении в вещественный состав строительной масляной краски механоактивированных пигментов было зафиксировано значительное улучшение качества приготовленной краски. Это объясняется проведением постадийного перетира компонентов вещественного состава краски в определенной последовательности с использованием необходимых особых технологических условий перетира. Соблюдение по весу состава краски также позволило в данном производственном процессе обеспечить наилучшие конечные показатели качества готовой краски.

Таблица 2

Показатели	Норма по ТУ	Ярко-зеленая	Голубая
1. Цвет пленки краски	контрольный образец	соотв.	соотв.
2. Внешний вид пленки	однородность после высыхания	соотв.	соотв.
3. Массовая доля нелетучих веществ, %	80±2	79.9	81.1
4. Условная вязкость по ВЗ-246, С	65-130	115	87
5. Степень перетира, мкм	80	80	80
6. Укрывистость, г/м ²	100 - ярко-зеленая 140 - голубая	77.8	125.4
7. Стойкость пленки к воздействию воды, час	0.5	10	10
8. Время высыхания при 20±2°С до степени 3, час	38 - ярко-зеленая 28 - голубая	17	18.5

Таблица 3

Наименование компонентов	Ярко-зеленая	Голубая
1. Олифа, масляная, %	43.7	40.4
2. Пигмент(окрашенные алюмосиликаты кальция), %	13.7	20.5
3. Наполнитель (мел), %	42.2	38.49
4. Сиккатив	0.4	0.01
5. Уайт-спирит	-	0.6

Таблица 4

Показатели	Норма ГОСТ 10503	Цветная краска
1. Условная вязкость по ВЗ-4 при 20 °С, с	65 - 140	50 - 120
2. Массовая доля нелетучих веществ, не более, %	88	84 - 82
3. Укрывистость, г/м ² , не более	45 - 210	50 - 120
4. Продолжительность высыхания, ч, не более	24	18
5. Цвет, внешний вид пленки (по эталону)	соотв.	соотв.
6. Стойкость пленки к статическому воздействию воды, час, не менее (20 °С)	0,5	80

ВЫВОДЫ:

Испытания лабораторных и промышленных партий масляных красок на механоактивированных пигментах показали их соответствие требованиям ГОСТа 10503 "Краски масляные готовые к применению" по всем показателям и, кроме того, были обнаружены специфические особенности масляных красок, полученных предложенным способом:

- 1) Даже **без введения сиккатива** ускоряется процесс высыхания лакокрасочного покрытия;
- 2) Время высыхания составляет около 16 часов, что меньше, чем требование по ГОСТу 10503 на 36%;
- 3) Высокая **стойкость** лакокрасочного покрытия **к статическому воздействию воды** при 20±2°С, которая равнялась 8 часам против стандартизированного показателя 0,5 часа;
- 4) **Высокая стабильность покрытия во времени, отсутствие расслаиваемости, незначительное нарастание вязкости во времени без применения антикоагуляционных добавок.**
- 5) **Значительное удешевление себестоимости краски и увеличение производительности в три раза без изменения комплектации оборудования линии.**

6) Предложенная технология позволяет **сократить расход диоксида титана более чем на 60%, свинцовых кронов - более чем на 70%, органических пигментов - до 85%.**

7) Данные строительные краски можно использовать для устройства самоочищающихся покрытий при дополнительном введении добавки нано Уо.

Ссылки на источники:

1. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов: Л., Химия, 1974, 656 с.
2. Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. - Л.: Химия, 1987, 197 с.
3. Болдырев В.В. О кинетических факторах, определяющих специфику механохимических процессов в неорганических системах.- Кинетика и катализ, 1972, т. 13, вып. 6, с. 1414-1421.
4. Кузьмина В.П. Неорганические пигменты для сухих строительных смесей и декоративных бетонов. Свойства. Эффективность применения // Популярное бетоноведение. 2005. № 2(4). С. 2-8.
5. Кузьмина В.П. Органические пигменты для строительной индустрии. Свойства. Области применения. Цены // Популярное бетоноведение. 2005. № 4(6). С. 64-73.
6. Кузьмина В.П. Красочные составы и техники исполнения художественной росписи коттеджа // Популярное бетоноведение. 2006. № 1(9). С. 47-51.
7. Кузьмина В.П. О долговечности пигментов, созданных механохимическим способом // СТРОИТЕЛЬСТВО: новые технологии - новое оборудование. 2010. № 1(73). С. 28-34.
8. Кузьмина В.П. Уникальные материалы и технологии для художественной росписи строительных объектов // СТРОИТЕЛЬСТВО: новые технологии - новое оборудование. 2010. № 9 (81). С. 41-47.