

О. О. Харченко¹
І. В. Глуховський¹
В. А. Свідерський¹

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ АКТИВНОГО НАПОВНЮВАЧА НА ВЛАСТИВОСТІ СИЛКАТНИХ КОМПОЗИЦІЙ

¹Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

В умовах зменшення об'ємів виробництва органорозчинних лакофарбових матеріалів і переходу на використання водорозчинних плівкоутворювачів запропоновано застосування екологічних силікатних лакофарбових матеріалів, які містять в дисперсійній частині складу низькоосновний гідросилікат кальцію $0,8\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Цей матеріал має розвинену питому поверхню, високу білизну і може застосовуватись як білий пігмент і наповнювач у водорозчинних фарбах. Такий компонент, отриманий в нестабільному субмікростані, активно впливає на фізико-механічні характеристики покриття, оскільки проявляє властивості в'язучих матеріалів контактено-конденсаційного тверднення.

Ключові слова: силікатна фарба, гідросилікат кальцію, лакофарбові матеріали, контактено-конденсаційні в'язучі матеріали.

Вступ

Застосування лакофарбових матеріалів є найпоширенішим видом оздоблення поверхонь будівель. Проте, якщо до інтер'єрних фарб не висувуються жорсткі умови щодо довговічності покриттів, то для фасадних фарб цей фактор є вирішальним, особливо через складність нанесення у багатопверховому будівництві.

Незважаючи на те, що в Україні обсяги виробництва лакофарбових матеріалів з 2007 по 2013 роки скоротилися на 31 %, зменшилися об'єми випуску органорозчинних матеріалів, продовжується збільшення об'ємів виробництва водно-дисперсійних фарб. Що свідчить про загальну тенденцію до переходу на екологічно безпечну продукцію [1], оскільки виробники традиційно намагаються зменшити хімічні ризики, що неминуче виникають при використанні небезпечних речовин, обмежуючи контакти працівників та безпосередніх користувачів продукції з цими речовинами. Перехід на масове використання водорозчинних лакофарбових матеріалів в Європі був зумовлений введенням директиви 1999/13/ЄС, яка накладає заборону на виробництво з викидами органічних розчинників, що перевищують встановлені межі, та директиви 2004/42/ЄС про лакофарбові продукти, яка вводить нові обмеження на вміст летких органічних сполук в певних продуктах і матеріалах таких, як лакофарбові покриття.

Чинне законодавство України частково відповідає вимогам ЄС, хоча ступінь відповідності низький. Воно містить нормативи, що регламентують вміст небезпечних хімічних речовин у фарбах, а зменшення дії цих речовин на життя і здоров'я людини здійснюється за допомогою встановлення гранично допустимих концентрацій забруднювальних речовин у повітрі робочої зони.

Виходячи з цього наразі важливим напрямком розвитку хімічної промисловості є розробка нових лакофарбових матеріалів на основі водорозчинних силікатів.

Застосування рідкого скла у виробництві лакофарбових матеріалів ґрунтується на його здатності при ствердінні утворювати міцне водостійке покриття, що задовольняє необхідним технічним і експлуатаційним вимогам. Висока швидкість висихання, відсутність запаху, антисептичні і вогнезахисні властивості, атмосферостійкість, низька вартість сприяють ефективному використанню силікатних фарб як для внутрішніх, так і для зовнішніх робіт. Ефективність використання рідкого скла зумовлена також недифіцитністю і дешевизною вихідних матеріалів, наявністю реальної промислової бази. Крім того, силікатні плівкоутворювачі вивільняють зі сфери застосування відповідну кількість високомолекулярних сполук, джерела сировини яких мають обмежені запаси. Це є передумовою для розвитку силікатних лакофарбових матеріалів. Питання екологічності силікатних фарб стосується також використання екологічно безпечних пігментів, силікати заторів, оскільки такі матеріали, як оксид цинку (цинкові білила), борат кальцію $\text{CaB}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, свинцеві білила

$Pb(OH)_2 \cdot PbCO_3$ мають досить низькі значення ГДК_{сд} (мг/м³): 0,05; 0,02; 0,003, відповідно. Заміна деяких з них на оксид титану TiO_2 вирішує питання екологічності, але значно підвищує вартість композиції. Тому актуальним питанням залишається пошук безпечних пігментів та наповнювачів.

Наповнювачам лакофарбових матеріалів мають бути притаманні такі властивості, як високий ступінь білизни, дисперсність, низькій вміст водорозчинних домішок, невелика твердість, щільність. З цих позицій становлять інтерес такі матеріали, як силікати і гідросилікати кальцію [2—4].

Метою роботи є дослідження властивостей низькоосновних гідросилікатів кальцію, які можуть бути застосовані в лакофарбових композиціях на основі рідкого скла і сприяють утворенню покриттів, що володіють комплексом підвищених фізико-механічних характеристик, виявити перспективи здешевлення розробленого матеріалу з відмовою від вартісної небезпечної сировини і забезпечення при цьому його поліпшених властивостей.

Результати дослідження

Покриття мають відповідати як експлуатаційним вимогам, до яких відносяться висока адгезія окремих шарів один з одним, а нижнього шару — також з підкладкою, міцність, твердість, вологонепроникність, атмосферостійкість, так і декоративним — колір, ступінь блиску, покриваність та ін. Властивості лакофарбових покриттів визначаються складом лакофарбових матеріалів — типом плівкоутворювача, пігментів, наповнювачів та ін., а також структурою покриттів, які здебільшого складаються з декількох шарів.

В роботі як плівкоутворювач використовувалось натрієве рідке скло з модулем 2,32 та густиною 1,2 см³/г. Дисперсним компонентом виступав синтезований за автоклавною технологією із тонкомеленої сировинної вапняно-піщаної суміші із В/Т = 4 і співвідношенням С/С = 0,8 низькоосновний гідросилікат кальцію [5].

Дисперсність пігменту впливає на всі його основні властивості. Чим дрібніші частинки пігменту, тим вище його покриваність і барвна здатність (до досягнення оптимального ступеня дисперсності). Для ефективного використання наповнювачів у поєднанні з пігментами, вони також повинні мати високу дисперсність, білизну, бути дешевими і доступними. У водних фарбах наповнювачі використовуються як білі пігменти. Білизна синтезованих низькоосновних гідросилікатів кальцію має достатньо високі значення і знаходиться в межах 89,5...90,5 %. Вона зростає зі збільшенням часу автоклавування сировинної суміші, оскільки нижня границя відповідає матеріалу, отриманому через 2 години автоклавної обробки сировинної суміші, а верхня — через 10 годин.

Наповнювачі силікатних фарб виконують роль малоактивних форм затверджувачів і активно впливають на реологічні властивості пігментованих лакофарбових матеріалів — збільшують в'язкість, стабільність, покращують тиксотропію. При введенні наповнювачів підвищуються адгезія покриттів, їх атмосферостійкість, водостійкість та ін.

Дисперсність синтезованого матеріалу визначена седиментаційним аналізом. За отриманими даними встановлено, що матеріал характеризується поліфракційним складом з діаметром часточок в діапазоні 10,1...38,4 мкм. Поліфракційний склад пігменту дозволяє отримати щільне барвисте покриття за мінімальної втрати зв'язувальної речовини.

Досліджуваний матеріал також володіє високою питомою поверхнею, що підтверджується результатами, отриманими методом теплової десорбції азоту, і має значення 72 м²/г для матеріалу, отриманого через 2 години, і 91 м²/г для матеріалу, отриманого через 10 годин. Це говорить про те, що питома поверхня матеріалу також залежить від часу термообробки сировини і зростає при збільшенні тривалості автоклавування. Такі результати свідчать про те, що основні властивості низькоосновних гідросилікатів кальцію залежать від режиму їх синтезу, тому можна керувати основними властивостями цих матеріалів і отримувати наповнювачі із заданими властивостями.

Зазвичай наповнювачі лакофарбових композицій, такі як каолін, крейда та ін., відносяться до коагуляційних структур, що утворюються шляхом зчеплення частинок слабкими ван-дер-ваальсовими силами через тонкі залишкові прошарки середовища і відрізняються повною нестійкістю щодо води. Дисперсна фаза, що складається з гідросилікатів кальцію нестабільної структури, також може утворювати коагуляційну структуру з водою, однак зі зменшенням рідких прошарків між частинками матеріалу вона конденсується в міцний камінь, який не руйнується водою, оскільки в цьому випадку коагуляційна структура переходить в нову — контактно-конденсаційну. Утворені плівкові контакти за водостійкістю відповідають фазовим. При повному видаленні із системи, яка складається з матеріалу нестабільної структури, рідкої фази, також виникає контактно-

конденсаційна структура, яка не руйнується водою. Контакти, чи структурні зв'язки, що виникають в обох випадках, як плівкові, так і точкові, не тільки здатні підсилюватись при скороченні відстані між дисперсними частинками, що зумовлює значну міцність цих структур, але й частково оборотні, на відміну від конденсаційних структур, які є необоротно руйнованими. Контактно-конденсаційні структури, також як плівкові і точкові контакти, можуть бути зруйновані, а потім частково відновлені повторним зближенням мікрочастинок, отриманих диспергацією раніше утвореної структури. Відновлюваність контактної-конденсаційної структури відбувається, доки речовина містить резерв нестабільної фази [6, 7].

Притаманність синтезованому матеріалу контактної-конденсаційних властивостей підтверджена визначенням істинної густини матеріалу, оскільки речовина, що знаходиться в нестабільному субмікроструктурному стані, має нижче значення цього показника через аморфну дефектну структуру. Підтвердженням цим властивостям слугував дослід, суть якого полягала в такому. Готувались водні суспензії з синтезованого авторами гідросилікату кальцію — контактної-конденсаційного матеріалу, та, для порівняння, каоліну Глухівського родовища марки КС-1 — коагуляційного матеріалу. Отримані дисперсії наносилися на скляні пластинки, після висихання в нормальних умовах занурювались в воду. Покриття із коагуляційної структури одразу зруйнувались, а з гідросилікату кальцію залишилось цілісним навіть після перебування у воді протягом 7 діб.

Отримані дані дають змогу припустити, що застосування у складі лакофарбових матеріалів дисперсного компонента, який відрізняється контактними властивостями від зазвичай використовуваних коагуляційних матеріалів, і утворює міцні водостійкі контакти, дозволить створити покриття, яке матиме підвищену атмосферо-, водостійкість, міцність.

Для встановлення можливості використання синтезованих гідросилікатів кальцію в силікатній фарбі досліджувалась композиція на основі натрієвого рідкого скла (48,8...60,6 мас. %) із наповнювачем гідросилікатом кальцію (50,2...34,9 мас. %) та білим пігментом — крейдою (1...4,5 мас. %). Отримані результати вказують на те, що дослідні зразки характеризуються підвищеною стійкістю в середовищі з підвищеною вологістю, високим значенням міцності плівки при ударі, показниками адгезії покриття до підкладки під час експлуатації як у сухому середовищі, так і в умовах підвищеної вологості. Використання наповнювача забезпечує утворення міцних водостійких хімічних зв'язків між компонентами композиції внаслідок перебігу процесів контактної-конденсаційного твердіння і виникнення контактів між мікрочастиками гідросилікатів кальцію нестабільної кристалічної структури.

Висновки

Оздоблення фасадів будівель силікатними фарбами є найекономічнішим і довговічнішим, оскільки такі покриття не вимагають ремонту і відновлення протягом десятиліть. Основні фізичні властивості (питома поверхня, білизна тощо.) застосованого наповнювача можуть регулюватися режимом їх виготовлення. Дослідження впливу нестабільності кристалічної структури синтезованих сполук на утворення міцних водостійких структур вказує на можливість їх застосування як наповнювачів для силікатних фарб з підвищеними характеристиками за міцністю та водостійкістю. Отримані дані створили передумови для подальшої розробки екологічно чистих однокомпонентних силікатних фарб з високими експлуатаційними та фізико-механічними показниками.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Братчун В. И. Обзор рынка лакокрасочных материалов Украины / В. И. Братчун, Р. С. Ермолюк // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2014. — № 5. — С. 16—21.
2. Орлова Н. А. Гранулометрический состав волластонита и его влияние на свойства полимерных композиций / Н. А. Орлова, Т. С. Коробщикова // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2010. — № 5. — С. 26—29.
3. Полуэктова Е. А. Волластонит — уникальный наполнитель ЛКМ / Е. А. Полуэктова // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2012. — № 6. — С. 24—26.
4. Майстренко А. А. Окрасочные материалы на основе дисперсных гидросиликатов кальция : автореф. дис. на соискание науч. степ. канд. техн. наук: спец. 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» / А. А. Майстренко. — К., 1990. — 21 с.
5. Харченко О. О. Особливості синтезу і застосування в'язучих матеріалів контактної твердіння / О. О. Харченко, В. А. Свідерський, І. В. Глуховський // Будівельні матеріали, виробництво та санітарна техніка. — 2014. — № 53. — С. 14—19.
6. Глуховский В. Д. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения / В. Д. Глуховский, Р. Ф. Рунова, С. Е. Максун. — К. : Вища школа, 1991. — 243 с.
7. Композиційні матеріали на основі в'язучих контактної-конденсаційної твердіння (Хімічна технологія виробництва неорганічних в'язучих на основі промислових відходів) [Текст] : навч. посіб. / [В. А. Свідерський, В. В. Глуховський, І. В. Глуховський, Т. С. Дашкова]. — К. : НТУУ «Київський політехнічний інститут», 2013. — 47 с.

Рекомендована кафедрою менеджменту будівництва та цивільної оборони ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 17.06.2015

Харченко Олена Олександрівна — аспірант кафедри хімічної технології композиційних матеріалів, e-mail: elenabuity@gmail.com;

Глуховський Ігор Вікторович — канд. техн. наук, доцент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів;

Свідерський Валентин Анатолійович — д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри хімічної технології композиційних матеріалів.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Київ

O. O. Kharchenko¹
I. V. Glukhovskiy¹
V. A. Sviderskiy¹

Research of influence of active filler on properties of silicate compositions

¹National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute»

In the context of reducing the volume of production of organic coatings and the transition to the use of water-soluble film-formers, the use of environmentally safe silicate paint materials containing disperse low-base calcium silicate hydrate $0,8\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ has been offered. This material has a high specific surface, high brightness and can be used as white pigment in the water-soluble paint materials. This filler obtained in an unstable submicrocrystalline state actively influences the physical and mechanical properties of the coating as exhibits the properties of contact- condensation hardening binders.

Keywords: silicate paint, calcium silicate hydrate, paint materials, contact-condensation binding materials.

Kharchenko Olena O. — Post-Graduate Student of the Chair of Chemical Technology of Composition Materials, e-mail: elenabuity@gmail.com;

Glukhovskiy Ihor V. — Cand. Sc. (Eng.), Assistant Professor of the Chair of Chemical Technology of Composition Materials;

Sviderskiy Valentyn A. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Head of the Chair of Chemical Technology of Composition Materials

Е. А. Харченко¹
И. В. Глуховский¹
В. А. Сви́дерский¹

Исследование влияния активного наполнителя на свойства силикатных композиций

¹Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»

В условиях уменьшения объемов производства органорастворимых лакокрасочных материалов и перехода на использование водорастворимых плёнообразователей предложено применение экологических силикатных лакокрасочных материалов, содержащих в дисперсной части состава низкоосновный гидросиликат кальция $0,8\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Этот материал имеет развитую удельную поверхность, высокую белизну и может применяться как белый пигмент в водорастворимых красках. Такой материал, полученный в нестабильном субмикроструктурном состоянии, активно влияет на физико-механические характеристики покрытия, поскольку проявляет свойства вяжущих материалов контактно-конденсационного отверждения.

Ключевые слова: силикатная краска, гидросиликат кальция, лакокрасочные материалы, контактно-конденсационные вяжущие материалы.

Харченко Елена Александровна — аспірант кафедри хімічної технології композиційних матеріалів, e-mail: elenabuity@gmail.com;

Глуховський Ігор Вікторович — канд. техн. наук, доцент кафедри хімічної технології композиційних матеріалів;

Свідерський Валентин Анатольевич — д-р техн. наук, професор, завідувач кафедри хімічної технології композиційних матеріалів