



ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЕ ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

А. А. Ильин, Е. А. Индейкин

Ильин А.А., д-р хим. наук, профессор; Индейкин Е.А., профессор
Институт химии и химической технологии, Ярославский государственный технический университет,
Московский пр., 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023
E-mail: ilyinaa@ystu.ru, indeikinea@ystu.ru

Ключевые слова: «Сухим» и «мокрым» способом модифицирования поверхности про-
экологически чистый противо- дуктов пиролиза рисовой шелухи получены противокоррозионные
коррозионный пигмент, про- экологически чистые пигменты. Установлена высокая противокор-
дукты пиролиза рисовой шелухи розионная активность синтезированных пигментов в акрил-урета-
новой грунтовке.

Введение

В настоящее время большинство противокоррозионных пигментов, используемых для получения лакокрасочных покрытий, являются экологически опасными объектами, содержащими в своем составе соединения свинца и других тяжелых металлов [1]. Использование таких пигментов в различных изделиях загрязняет окружающую среду и наносит вред здоровью человека [2].

В настоящее время за рубежом широко используются ионообменные пигменты на основе диоксида кремния, которые не имеют в своем составе токсичных компонентов, таких как хром, свинец, стронций и другие [3]. В частности, такие ионообменные противокоррозионные пигменты, как Shieldex™, Dowex™ и Activox™, замедляют скорость коррозионных процессов в покрытиях, не нанося ущерб окружающей среде [4]. Однако высокая стоимость данных продуктов и курса доллара, сдерживают использование этих противокоррозионных экологически безопасных пигментов в отечественном производстве.

Поэтому получение отечественных лабораторных образцов ионообменных пигментов на основе нетоксичного сырья, определение их физико-технических и противокоррозионных свойств, оценка возможности использования в противокоррозионных лакокрасочных материалах является актуальной проблемой импортозамещения.

В России и за рубежом имеется большое количество отходов переработки риса – рисовая шелуха, продукты пиролиза которой представляют собой аморфный диоксид кремния. На основе данного продукта может быть получен отечественный экологически безопасный противокоррозионный пигмент с низкой себестоимостью.

В настоящей работе представлен материал по получению экологически чистых противокоррозионных пигментов, их физико-техническим свойствам и возможности



использования в наполненных лакокрасочных материалах с целью получения противокоррозионных покрытий.

Экспериментальная часть

Получение ионообменных пигментов заключается в механохимической обработке [5-7] диоксида кремния соединениями кальция. Использовали два способа получения противокоррозионного пигмента ионообменного механизма действия: «мокрый» способ – обработка продукта пиролиза рисовой шелухи насыщенным водным раствором гидроксида кальция в лабораторном дисольвере и «сухой» способ – обработка природного аморфного диоксида кремния гидроксидом кальция в вибромельнице.

Ионы кальция в частицах пигмента могут находиться как в капиллярах агрегатов диоксида кремния, так и на его поверхности, прежде всего, в виде силиката. Сложной задачей является введение соединений кальция в состав пигмента из-за низкой растворимости гидроксида кальция в воде. Использование в качестве источника кальция других его соединений не целесообразно, так как это связано с образованием в маточном растворе и в составе пигмента электролита, снижающего коррозионную стойкость покрытия.

По результатам потенциометрического кислотно-основного титрования была определена концентрация гидроксида кальция в его насыщенном растворе. Полученное значение 0,018 моль/л, соответствующее 1,338 г/л, хорошо согласуется со справочным значением растворимости [8].

Экспериментальные образцы ионообменных пигментов были получены, исходя из определённой нами максимальной сорбционной ёмкости природного диоксида кремния в отношении ионов кальция при обработке поверхности субстрата насыщенным водным раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Механохимическая обработка диоксида кремния насыщенным раствором гидроксида кальция проводилась, используя дисольвер Н-302, оснащенный дискофрезерной мешалкой, в течение 40 минут. Среднюю частоту вращения мешалки измеряли при помощи часового тахометра марки ТЧ10-Р. Диспергирование проводили при частоте вращения фрезы $75\text{--}83\text{ с}^{-1}$ (равной линейной скорости $9,4\text{--}10,4\text{ м/с}$). Регулирование скорости вращения фрезы проводилось с использованием частотного регулятора вращения ротора электродвигателя.

После диспергирования пигментная паста промывалась дистиллированной водой и отделялась от маточного раствора с использованием центрифуги в течение 10 минут при частоте вращения ротора 50 с^{-1} . После центрифугирования ионообменный пигмент подвергался сушке в сушильном шкафу при температуре $105\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 часов.

«Сухой» способ получения экологически чистого противокоррозионного пигмента заключался в обработке смеси порошков диоксида кремния и рецептурного количества гидроксида кальция в вибромельнице Vibratory Ball-Mill, при частоте колебания контейнера 50 Гц, заполненного реакционной массой и стальными мелющими телами. Готовый продукт отделялся от мелющих тел просеиванием через вибросито с сеткой №100.

Результаты исследования физико-технических свойств полученных пигментов приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Физико-технические свойства полученных экологически чистых пигментов

Способ получения ионообменного пигмента	«Мокрый»	«Сухой»
Внешний вид	Белый порошок	Белый порошок
Средний размер частиц, мкм	1,89	12,5
pH водной вытяжки	8,19	10,54
Плотность, кг/м ³	1940	2100
Маслоемкость, г/ 100 г	60,0	25,0
Содержание водорастворимых солей, %	1,16	-
Плотность тока коррозии, мкА/см ²	82,2	88,2
Потенциал коррозии, мВ	-550,0	-557,7

Следует отметить, что «сухой» способ обработки диоксида кремния гидроксидом кальция в вибромельнице не позволяет получить высокодисперсный порошкообразный материал. Средний размер частиц получаемого пигмента (12,5 мкм) существенно выше, чем для образца, полученного «мокрым» способом. Также для образца «сухого» модифицирования характерно очень высокое значение pH водной вытяжки. Поэтому противокоррозионный пигмент, полученный «сухой» обработкой диоксида кремния гидроксидом, в меньшей степени может использоваться в наполненных лакокрасочных материалах.

Для более наглядного восприятия полученных результатов в антикоррозионную двухкомпонентную органоразбавляемую акрил-уретановую светло-серую грунтовку вводилось 5% противокоррозионного пигмента, синтезированного «мокрым» или «сухим» способом.

Лакокрасочные материалы с введенными противокоррозионными пигментами наносили на подложки в два слоя методом пневмораспыления. Сушили покрытия при 60 °С в течение 30 минут. Перед испытаниями полученные покрытия выдерживали в течение 7 суток при температуре (20±2) °С и относительной влажности (65±5) %. Затем пластины с покрытиями помещали в 3%-ный раствор хлорида натрия и выдерживали 10 суток при температуре (20±5) °С. Результаты испытания приведены на рис. 1.

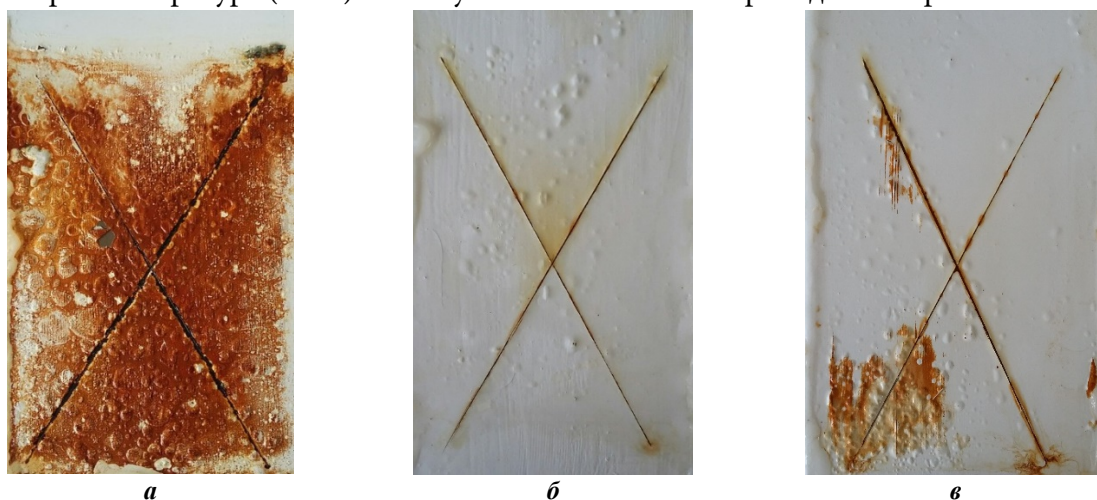


Рис. 1. Внешний вид покрытий, сформированных на основе акрил-уретановой грунтовки, после выдержки в 3%-ном растворе хлорида натрия 10 суток (20 ±5) °С: **а** – покрытие без дополнительного введения синтезированного противокоррозионного пигмента; **б** – покрытие, содержащее противокоррозионный пигмент, синтезированный «мокрым» способом; **в** – покрытие, содержащее противокоррозионный пигмент, синтезированный «сухим» способом



Покрытие с противокоррозионным пигментом, синтезированным «мокрым» способом, продемонстрировало хорошие противокоррозионные свойства.

Заключение

Полученные экологически чистые пигменты на основе продуктов пиролиза рисовой шелухи обладают противокоррозионными свойствами. Наилучшие противокоррозионные свойства продемонстрировал образец, полученный «мокрым» способом модифицирования поверхности природного диоксида кремния.

Полученные противокоррозионные пигменты могут использоваться в лакокрасочных материалах для защиты металлоконструкций от коррозии

Литература

1. Андруцкая О.М. Тенденции рынка промышленных лакокрасочных материалов. *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2013. №11. С. 9-13.
2. Грянко И.А., Ильин А.А., Индейкин Е.А. Электрохимическое отслаивание акрилуретановых покрытий от стали. *От химии к технологии шаг за шагом*. 2021. Т. 2. Вып. 3. С. 31-35. DOI: 10.52957/27821900_2021_03_31.
3. Granizo N., Martin M.I., Lopez F.A., Vega J.M., De la Fuente D., Morcillo M. Chemical and structural changes of calcium ion exchange silica pigment in 0.5M NaCl and 0.5M Na₂SO₄ solutions. *Afinidad*. V. 68. N. 556. P. 4439-446.
4. Buchheit R.G., Mahajanam S.P.V. Ion Exchange Compounds for Corrosion Inhibiting Pigments in Organic Coatings. *New Developments in Coating Technology. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2007. August*. P. 108-134.
5. Болдырев В.В. Механохимический синтез в неорганической химии. *Сб. науч. тр. / АН СССР; СО РАН*. Новосибирск: Наука, Сибир. отделение, 1991. С. 5–32.
6. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978. 56 с.
7. Луханин М.В. Исследование механохимического синтеза как метода получения нанодисперсных частиц сложных оксидов. *Вестн. Сибирского гос. индустр. ун-та*. 2013. № 1(3). С. 32.
8. Справочник химика. Т. 5: Сырье и продукты промышленности неорганических веществ, процессы и аппараты. Коррозия, гальванотехника, химические источники тока. 2-е изд., перераб. и доп. Москва; Ленинград: Химия [Ленингр. отд-ние], 1966. 974 с.

Поступила в редакцию 14.11.2021

Принята к опубликованию 09.12.2021