

MPHTI 67.15.51

З.Н. Алтаева¹ – основной автор, ©
Е.И. Кульдеев², Р.Е. Нурлыбаев³,
А.С. Естемесова⁴, Е.С. Орынбеков⁵



¹Канд. техн. наук, Ассоциированный профессор,

²Канд. техн. наук, профессор, ³PhD,

^{4,5}Канд. техн. наук, Ассоциированный профессор-исследователь

ORCID

¹<https://orcid.org/0000-0001-9596-0511> ⁴<https://orcid.org/0000-0002-1499-7994>



^{1,4,5}ТОО «Международная образовательная корпорация»,

г. Алматы, Казахстан



^{2,3}Казахский национальный исследовательский технический университет

имени К.И. Сатпаева, г. Алматы, Казахстан

@

¹zaltaeva@mail.ru

<https://doi.org/10.55956/FCAG5222>

СПОСОБЫ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИАТОМИТА

Аннотация. В данной публикации рассматриваются возможные способы повышения физико-механических и эксплуатационных свойств лакокрасочных покрытий за счет введения минерального наполнителя, в том числе наполнителя модифицированного.

В производстве лакокрасочных материалов минеральные наполнители применяются в качестве недорогих компонентов, позволяющих снизить себестоимость продукции. Путем подбора наполнителей можно существенно улучшить такие характеристики лакокрасочных материалов, как адгезия, влагостойкость, вязкость, розлив, атмосферостойкость, механическая прочность, твердость и др.

Обозначены основные тенденции в разработке рецептур лакокрасочных материалов с применением новых типов наполнителей. Рассмотрены различные способы обработки поверхности наполнителей и их влияние на свойства лакокрасочных материалов и покрытий.

Американскими учеными представлена лакокрасочная композиция, включающая от 20 до 97% (по массе) наполнителя. Наполнитель включает по крайней мере один материал с поллой структурой. Таким наполнителем может быть диатомит, цеолит или углерод.

Из источников по геолого-поисковым работам, кремнистые породы нашли широкое распространение в Актюбинской области Казахстана. В месторождениях указанных пород на поверхности выявлены кремнистые палеогеновые отложения, которые образуют многотоннажные месторождения диатомитов.

Ключевые слова: полимерный композит, лакокрасочный материал, наполнитель, модифицированный диатомит, известь, акрилатное связующее, вязкость, укрывистость, пористость.



Алтаева, З.Н. Способы улучшения свойств полимерных композитов на основе модифицированного диатомита [Текст] / З.Н. Алтаева, Е.И. Кульдеев, Р.Е. Нурлыбаев, А.С. Естемесова, Е.С. Орынбеков // Механика и технологии / Научный журнал. – 2024. – №3(85). – С.213-228. <https://doi.org/10.55956/FCAG5222>

Введение. Ухудшение экологической обстановки в мире вызывает ужесточение требований не только к различным отраслям промышленности, но и к выпускаемым ими материалам, поскольку даже вновь разрабатываемые изделия не всегда являются экологически безопасными для человека и окружающей среды. Среди таких материалов немаловажную роль играют защитные полимерные покрытия. Известно [1,2], что в большинстве своем во многих сферах промышленности применяются лакокрасочные материалы (ЛКМ) на органических растворителях, которые являются токсичными для человека, что обуславливает поиск альтернативного способа защиты конструкций и сооружений. Одним из таких вариантов является использование ЛКМ на водной основе – водно-дисперсионные.

Исходя из вышесказанного, создание экологически чистых полимерных защитных композиционных материалов устойчивых к воздействию внешних факторов является одним из приоритетных направлений исследователей.

Известно, что в настоящее время наиболее распространенным и доступным способом решения данной проблемы является применение наполненных акриловых композиций на водной основе [3,4].

Большинство производителей, в качестве наполнителей используют мел, тальк и микрокальцит, не обеспечивающие достаточные защитные свойства. Как известно, важную роль при получении защитных композиционных покрытий играют модифицирующие целевые добавки и природные наполнители [5,6]. В этой связи целью данной работы являлось исследование влияния минеральных наполнителей различной природы и формы частиц на физико-механические и эксплуатационные свойства покрытий (Пк), для защиты бетонных и металлических поверхностей на основе водно-дисперсионных лакокрасочных материалов (ВД ЛКМ).

Путем подбора наполнителей можно существенно улучшить такие характеристики лакокрасочных материалов, как адгезия, влагостойкость, вязкость, розлив, атмосферостойкость, механическая прочность, твердость и др. [7,8].

Размер и форма частиц наполнителей оказывают непосредственное влияние на свойства лакокрасочных материалов и покрытий на их основе [9,10].

Среди множества классов наполнителей наиболее широкое применение в рецептурах лакокрасочных материалов находят карбонаты и силикаты. В данном обзоре рассматриваются наиболее интересные, по мнению авторов, работы, связанные с применением карбонатных и силикатных наполнителей, а также с их модифицированием [7,11].

Применение природных силикатов в качестве модификаторов или наполнителей в полимерных композиционных материалах способствует повышению газобарьерных и физико-механических свойств, а также термо- и износостойкости [12].

Среди природных материалов в качестве наполнителя в ЛКМ особый интерес представляет диатомит, или диатомовые месторождения, которые сосредоточены во всех частях света.

Диатомит представляет собой легкую, мягкую осадочную породу светлого цвета, она в основном образована из кремниевых микропанцирей водорослей разнообразной формы и размера, чаще достигая 10–200 нм в диаметре. Диатомит содержит до 80–90% пустот, имеет макропористую структуру, поры которой достигают по радиусу 4–40 мкм, что составляет ~15% суммарного объема пор, его насыпная плотность достигает ~30 г/дм³ [13].

В настоящее время большая доля диатомита идет на изготовление фильтровальных порошков, а также применяется в качестве наполнителей в производстве бумаги, пластмасс и красок, в производстве полировочных материалов и инсектицидов [14].

В числе изобретений известен способ по получению основы композиционного антикоррозионного лакокрасочного материала по ржавчине [15] путем механоактивации и диспергации состава с пигментами-наполнителями в камере аппарата вихревого слоя ферромагнитных частиц. Механоактивация состава в камере аппарата вихревого слоя ферромагнитных частиц значительно ускоряет скорость протекания химических реакций, активацию частиц вещества за счет деформации кристаллической решетки макромолекул материала и повышения химической активности, степени диссоциации материала.

На основе вышеизложенных результатов исследований разработанные технологии имеют определенные недостатки, которые заключаются в высокой ресурсоемкости, использовании дорогостоящих добавок, что объясняет дороговизну лакокрасочных материалов, что подтверждает актуальность и целесообразность получения композитов на полимерной основе с модифицированным диатомитом (водно-дисперсионной краски на акриловом связующем) с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Таким образом, исследование способов улучшения свойств композитов путем разработки технологии их получения на полимерной основе с модифицированным диатомитом, направленной на снижение перечня компонентов, а также снижение себестоимости продукции, улучшение эксплуатационных свойств путем применения аппарата вихревого слоя, что является актуальным и своевременным.

Условия и методы исследований. В качестве объекта исследования использовались следующие материалы.

Наполнители. Диатомит представляет собой рыхлую или слабосцементированную кремнесодержащую осадочную горную породу, состоящую преимущественно из панцирей водоросли, бывает белого, серого или розоватого цвета. Диатомиты обладают высокой равномерно распределенной пористостью, которая достигает 80-85%. Кремнезем находится в аморфном состоянии и составляет 78-95%.

Известь гидратная (известь пушонка). Известь-пушонка представляет собой мелкодисперсный порошок белого цвета, получаемая после того, как молотая известь подвергается гашению паром. Имеет толщину помола менее 0,2 мм, содержание гидратной воды – менее 1.5%, 1-2 сорта.

Связующее. Водная дисперсия «Акрэмос-115А» представляет собой дисперсию сополимера стирола и акриловых мономеров. Применяется в качестве связующего вещества в составе красок для наружной и внутренней окраски. Состав «Акрэмос-115А» не содержит органических растворителей и относится к малоопасным веществам (4-й класс опасности) [16].

Полимерная дисперсия «Аракрил ADC 777» – водная дисперсия сополимера стирола и сложных эфиров акриловой кислоты с высоким сухим остатком, полученную эмульсионным методом.

Дисперсия водная обладает высокой или средней объемной концентрацией пигмента (ОКП) и содержит более мелкие частицы сополимера (менее 0,1 мкм).

Пигмент. В работе был использован в качестве пигмента диоксид титана марки Р-02 рутильной формы (массовая доля его рутильной формы составляет

95%). Пигмент представляет собой белый плотный порошок, который нерастворим в обычных условиях в щелочах, растворах и кислотах.

Для проведения испытаний отбор проб производился по ГОСТ 9980.2 [17]. Для подготовки средней пробы к исследованиям по ГОСТ 28196 п. 4.2 [18] с поверхности удаляется пленка и далее испытуемый материал тщательно перемешивается до однородного состояния.

Установление цвета и внешнего вида пленки на образцах после испытаний по показателю «Укрывистость высушенной плёнки» проводят согласно ГОСТ 28196 п.4.3 [14]. Укрывистость высушенной пленки можно также определить двумя методами:

1. Путем нанесения материала на лабораторную карту.
2. При нанесении на стеклянную пластинку по ГОСТ 8784 раздел 1 [19].

Результаты исследований и их обсуждение. Исследуемый диатомит представляет собой тонкодисперсный порошок серо-желтоватого цвета, который был получен путем помола слегка цементированных пород Утесайского месторождения Актюбинской области. В работе нами был изучен гранулометрический состав диатомита, приготовленного вышеуказанным способом дисперсного материала (табл. 1).

Таблица 1
 Гранулометрический состав диатомита Утесайского месторождения

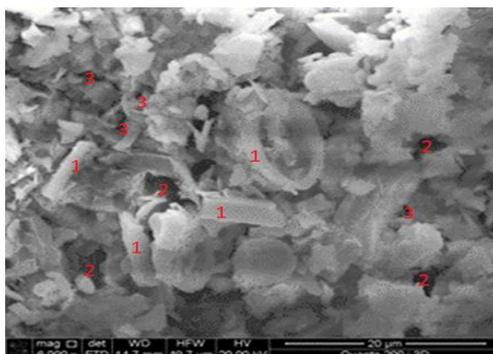
| Крупность, мкм | Содержание частиц диатомита месторождений, % |
|----------------|--|
| 0,260 | 0,890 |
| 0,291 | 5,770 |
| 0,325 | 13,407 |
| 0,362 | 23,774 |
| 0,404 | 23,191 |
| 0,451 | 14,573 |
| 0,504 | 9,551 |
| 0,563 | 4,028 |
| 0,628 | 1,319 |
| 0,701 | 1,497 |
| 0,783 | 0,963 |
| 0,834 | 0,499 |
| 0,975 | 0,192 |
| 1,089 | 0,087 |

Измерения проводились с помощью анализатора размеров частиц мелкодисперсных сред Shimadzu SALD-3101 с диапазоном измерений от 50 нм до 3 мм. Анализ характера распределения частиц природных диатомитов по размерам показал, что 99% от их общего количества имеет линейные размеры: 0.260-0.783 мкм. Распределение частиц по размерам близки к гауссовым – наиболее вероятные значения крупности для дисперсного материала Утесайского лежат в интервале ~ 0,350-0,410 мкм.

Таким образом, порошки исследуемого диатомита представляют собой ультрадисперсные зернистые системы, состоящие в основном из частиц субмикрометровых размеров.

В процессе исследования изучена микроструктура порошка природного диатомита Утесайского месторождения, полученное методом электронной микроскопии (рис. 1).

На рисунке 1 видны остатки створок панцирей водорослей с регулярными каналами диаметра ~ 300 - 500 нм, которые составляют систему жизнеобеспечения одноклеточных водорослей. На снимке также видны разнообразные по форме и размерам обломки дисперсного материала. Особенностью зернистых систем является их значительная пористость, которая достигает для природных ископаемых пород 70% и более. Пространство между частицами, неоднородность частиц аморфного диоксида кремния в виде пор, каналов, трещин нано- и микрометровых размеров образуют развитую поровую структуру различных уровней, что и определяет многие свойства минеральных порошков.



1 – панцири водорослей; 2 – поры; 3 – каналы.

Рис. 1. Микрофотографии порошка природного диатомита Утесайского месторождения

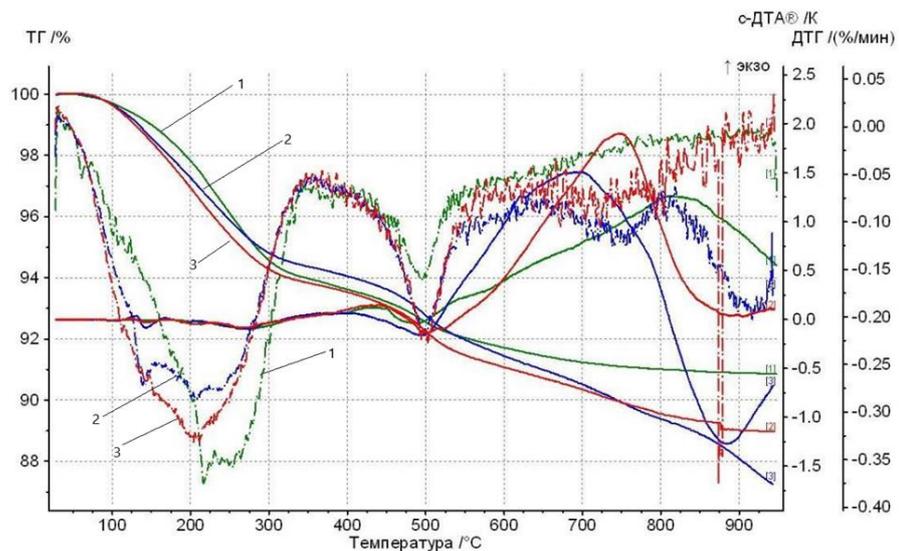
Одним из широко распространенных способов активации диатомита для использования в качестве наполнителя является термический метод, имеющий ряд положительных преимуществ. Модификацию диатомита проводили термическим методом (при температуре от 600°C до 900°C) и было установлено, что наиболее эффективной была $T = 650^{\circ}\text{C}$. При температуре обжига 650°C диатомит приобретает светлый оттенок, что позволяет применять в качестве наполнителя в водно-дисперсионных красках. С точки зрения расхода энергии термическая обработка диатомитового наполнителя при $T = 650^{\circ}\text{C}$ является более экономичной.

Исследования процессов, протекающих при нагревании диатомитов, проводились методом термогравиметрического анализа [20]. Эти методы позволяют изучать фазовый состав зернистой системы, процессы дегидратации, структурных изменений некоторых фаз порошкообразного вещества, физические переходы и химические реакции. На рисунке 2 приведены результаты термического анализа образцов диатомитов Утесайского, Жалпакского и Киргизского месторождений Актюбинской области. Температура при нагревании менялась от 28 до 1000°C . Со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Следует отметить, что все три порошка природных диатомитов имеют сходные теплофизические характеристики. На кривой термогравиметрического анализа (ТГ) наблюдаются три ступени потери массы образцов в процессе нагревания.

Первая из них начинается сразу после начала нагрева и продолжается примерно до 350°C . При этом происходит частичная дегидратация природных

диатомитов и масса образцов уменьшается примерно на 6%. При дальнейшем нагревании в интервале температур 400-600°C наряду с продолжающейся дегидратацией мелкомасштабных пор и поровых каналов частиц аморфного диоксида кремния, происходит интенсивное выгорание остатков органического материала в створках и обломках панцирей диатомовых водорослей, а также других примесей органогенного происхождения. Эти процессы регистрируются на диаграмме термогравиметрического анализа в виде эндотермического пика в районе 500°C. Потеря массы на данном этапе составляет примерно 2,5%.

Нагрев дисперсного материала от 600 до 1000°C также сопровождается уменьшением массы проб диатомитов. Потеря массы наблюдается у диатомита Утесайского месторождения за весь цикл нагрева составил ~ 11%.



1 – Жалпакского, 2 – Утесайского, 3 – Кыргызского месторождений.

Рис. 2. Данные термогравиметрического анализа образцов природных диатомитов Актюбинской области

Кривые ТГ – анализа в области температур 600 – 1000°C позволяют судить о процессах, определяемых, вероятно, структурными перестройками, происходящими в материале примесей, объективно присутствующих во всех диатомитовых породах. Это, в первую очередь, глинистые материалы, слюды, шпаты, другие кристаллические составляющие. В частности, при температуре ~ 870°C у образца Утесайского диатомита наблюдается скачкообразное уменьшение массы, совпадающее с резким пиком кривой с ДТА, что, видимо, связано с полиморфным переходом β-кварц => α-тридимит. Аналогичные теплофизические процессы наблюдались при нагревании природных диатомитов других месторождений, а также некоторых видов микрокремнеземов. Искусственные микрокремнеземы, полученные различными методами и состоящие преимущественно из агрегированных частиц аморфного диоксида кремния при нагревании также имеют тенденцию к дегидратации поверхностей и поровых систем различных масштабов при относительно невысоких температурах - до ~ 300°C [21].

В процессе работы также был проведен рентгенофазовый анализ порошка диатомита на дифрактометре ДРОН-6. Полученная дифрактограмма представлена на рисунке 3. Они характерны для ультрадисперсных аморфных материалов.

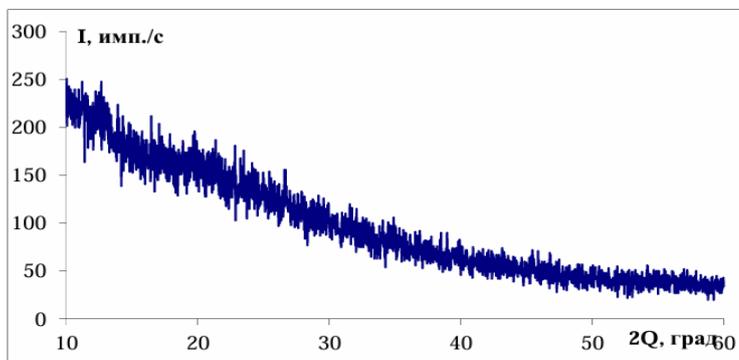


Рис. 3. Дифрактограмма порошка диатомита

Данный анализ подтвердил дифракционными данными присутствие α кристаллической фазы – кварц.

Водно-дисперсионная краска представляет собой отделочный лакокрасочный состав, главным компонентом в котором выступают синтетические полимеры, зачастую ими является смола, либо нефть. Растворителем краски выступает вода, именно поэтому материал считается экологичным, безвредным и пожаробезопасным. Особенность отделки стен водно-дисперсионной краской заключается в том, что через несколько часов после вскрытия тары с краской с поверхности вода испаряется, а твердые частицы образуют плотный непроницаемый слой, устойчивый к влаге и воздействию огня. Такой материал изготавливается в виде густой суспензии, которую при необходимости можно разводить водой до нужной консистенции. Водно-дисперсионная краска может иметь белый цвет, а может быть окрашена в самые различные оттенки. Традиционно в составе такой краски присутствуют следующие компоненты:

1. Пленкообразующие материалы (связующий элемент) – это основа краски, благодаря которой на поверхности возникает полимерная пленка, не пропускающая воду и стойкая к истиранию.

2. Красители (пигменты) – компоненты, которые придают краске определенный оттенок и отвечают за декоративность материала.

3. Наполнители – отвечают они за эксплуатационные и технические особенности краски. В качестве таких компонентов выступает кальцит, тальк, доломит, медь, мраморная крошка и т.п.

4. Специальные добавки (аддивы) придают водно-дисперсионной краске дополнительные свойства, например, отвечают за скорость высыхания состава на поверхности, ускоряют процесс диспергирования красителей и т.д.

Основной задачей исследования стоял вопрос изучения влияния модифицированного минерального природного наполнителя на характеристики водно-дисперсионного композита на полимерной основе.

Водно-дисперсионную композицию готовили следующим образом: слегка смешивали компоненты путем последовательного добавления одного компонента к другим, затем помещали полученную смесь в аппарат вихревого

слоя и перемешивали в нем в течение 1-4 минут при частоте электрического тока в обмотках аппарата 50 Гц.

План экспериментального исследования представили в таблице 2.

В качестве прототипа рассматривали водно-дисперсионную краску ВД-АК-111. В таблице 3 приведены нормируемые показатели основных характеристик водно-дисперсионных композиций.

Таблица 2

План экспериментального исследования

| № опыта | Компоненты в, масс.ч. | | | |
|---------|-----------------------|----------|----------------------|----------------|
| | известь-пушонка | диатомит | полимерное связующее | диоксид титана |
| 2 | 0 | 40 | 10 | 10 |
| 3 | 25 | 10 | 10 | 15 |
| 4 | 12 | 20 | 15 | 13 |
| 8 | 6,67 | 13,33 | 20 | 16 |
| 12 | 20 | 5 | 25 | 10 |

Таблица 3

Нормируемые требования к водно-дисперсионной краске ВД-АК-111 соответственно ГОСТу 28196-89

| Наименование показателя | Значение показателя |
|---|---|
| Внешний вид краски | Густая тиксотропная масса без посторонних включений |
| Массовая доля нелетучих веществ, % | 53-58 |
| Сухой остаток, % | 65,5 |
| Укрывистость высушенной пленки, по предварительно загрунтованной поверхности, г\м ² , не более | 170,5 |
| Модуль упругости, МПа | 1,2 ±0,3 |
| Плотность, г\см ³ | 1,66 |
| Прочность при разрыве, МПа, не менее | 2,3 |
| Вязкость, сП* | 10500-11200 |
| Степень перетира, мкм, не более | 40 |

Проведены комплексные исследования влияния модифицированного диатомита в водно-дисперсионном композите, предназначенном для внутренних работ отделочных, на некоторые нормируемые показатели качества краски в зависимости от составов компонентов и полученные результаты отражены в таблице 4.

Добавление диатомита в композит осуществлялось непосредственно в процессе смешивания компонентов в диспергирующей установке. При этом исследование свойств композита производилось в два этапа: непосредственно сразу после смешения и приготовления композита, а также через 2 месяца хранения композита на складе. Последнее исследование обусловлено необходимостью оценки влияния степени коагуляции диатомита на свойства композита (табл. 5).

Таблица 4

Результаты исследований введения диатомита и времени смешивания водно-дисперсионного композита

| Способ введения диатомита в композит | Кол-во диатомита, масс.ч. | Укрывистость, г/м ³ | Вязкость, сП | Сухой остаток, % | Плотность, г/см ³ | |
|--------------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------|------------------|------------------------------|------|
| В процессе смешивания, мин | 1 | 20 | 170,3 | 11500 | 65,5 | 1,66 |
| | 2 | 10 | 165,7 | 12100 | 65,5 | 1,66 |
| | 3 | 40 | 181,3 | 11400 | 66,0 | 1,66 |
| | 4 | 13 | 168,5 | 11700 | 60,0 | 1,66 |
| Смесь СаО+диатомит, мин | 1 | 5 | 155,26 | 11980 | 65,5 | 1,66 |
| Нормируемые параметры | | | 170,5 | 10500-11200 | 65,5 | 1,66 |

Таблица 5

Результаты исследований введения диатомита в водно-дисперсионный композит через 2 месяца

| Вид испытания свойств | Вязкость, сП | Сухой остаток, % | Укрывистость, г/м ³ | Плотность, г/см ³ |
|---|--------------|------------------|--------------------------------|------------------------------|
| Сразу после добавления диатомита в композит | 15780 | 65,5 | 175 | 1,66 |
| После хранения образца приготовленного композита с диатомитом | 11890 | 65,0 | 175 | 1,65 |
| Нормируемые параметры | 10300 | 65,5 | 170,5 | 1,66 |

Наблюдается значительное повышение вязкости и укрывистости композита. Укрывистость при введении диатомита повышается незначительно и находится практически в нормируемых пределах. Незначительное повышение вязкости водно-дисперсионных композитов в процессе производства при сохранении остальных параметров является положительным, т.к. позволяет для снижения вязкости композита разбавлять ее водой для обеспечения нормируемого качества, что, приводит к удешевлению производства и повышению эффективности.

В таблице 6 приведены составы водно-дисперсионных композиций для изучения физико-механических свойств.

Таблица 6.

Составы водно-дисперсионных композиций

| № состава | Компоненты в, масс. % | | | |
|--------------------------------|-----------------------|----------|----------------------|----------------|
| | известь - пушонка | диатомит | полимерное связующее | диоксид титана |
| Составы без пигмента | | | | |
| 1 | 4 | 0 | 1 | 0 |
| 2 | 3 | 1 | 1 | 0 |
| 3 | 2 | 2 | 1 | 0 |
| Составы с содержанием пигмента | | | | |
| 4 | 4 | 0 | 1 | 1 |
| 5 | 3 | 1 | 1 | 1 |
| 6 | 2 | 2 | 1 | 1 |

Из разработанных водно-дисперсионных материалов были получены покрытия и свободные пленки. Время высыхания покрытий до степени 3 при температуре $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ составляет 1 ч и не изменяется при введении МД (табл. 7).

Таблица 7.

Физико-механические и эксплуатационные свойства пленок и покрытий на основе композиций полимерного связующего, модифицированных диатомитов

| Показатели | Значения для композита с содержанием модифицированного диатомита, % мас. | | |
|---|--|----------|----------|
| | 0 | 1 | 2 |
| Без пигмента | | | |
| Модуль упругости, МПа | 0,65±0,1 | 2,1±0,3 | 2,93±0,8 |
| Прочность при разрыве, МПа | 5,0±0,7 | 5,15±0,4 | 4,9±0,4 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 616±79 | 378±43 | 308±46 |
| С пигментом | | | |
| Модуль упругости, МПа | 1,2 ±0,3 | 6,5±2,5 | 8,3±3,2 |
| Прочность при разрыве, МПа | 2,7±0,4 | 2,9±0,3 | 3,1±0,3 |
| Относительное удлинение при разрыве, % | 415,5±90 | 283±70 | 162±60 |
| Укрывистость, г/м ² , не более | 81,3 | 83,5 | 83,0 |
| Твердость, усл. ед, | 0,21 | 0,23 | 0,25 |
| Водопоглощение, % | 77,4 | 66,5 | 32,4 |

Модифицирование диатомитом обеспечивает значительное повышение модуля упругости пленок композитов без снижения разрывной прочности, что свидетельствует о высокой адгезионной прочности на межфазной границе «полимер – МД» и, соответственно, о хорошей совместимости их. Также обеспечивается адгезионное упрочнение как без пигмента, так и с пигментом, МД в образце с пигментом не приводит к снижению укрывистости лакокрасочного материала. Покрытия обладают повышенной твердостью, что предположительно обусловлено упорядочением полимерных цепей вблизи алюмосиликатной поверхности, которое часто можно наблюдать в случае хорошей совместимости полимера и высокодисперсного наполнителя, формирующийся граничный слой полимера характеризуется повышенными физико-механическими свойствами по сравнению с полимером в объеме.

Особенности структурообразования. В процессе структурообразования особая роль отводится наполнителям, содержащимся в композиции. Известно, что твердение гидратной извести является карбонатным и обусловлено одновременным протеканием двух процессов: кристаллизации гидрата окиси кальция из насыщенного водного раствора и образования карбоната кальция.

У диатомитов, которые характеризуются значительным содержанием глинистых и песчаных примесей и пониженной активностью, после обжига при 600-800°C увеличивается активность при взаимодействии с гидратом окиси кальция и водой. Это объясняется тем, что при 600-800°C глинистые вещества обезвоживаются до метаксаолита, который характеризуется повышенной реакционной способностью. Образование гидросиликатов и гидроалюминатов кальция обуславливает набор прочности смесей извести с диатомитом и таким образом способствует повышению прочности полимерной композиции.

Известно, что обжиг приводит к изменению химии поверхности дисперсных кремнеземов и возрастанию ее реакционной способности за счет увеличения количества активных центров. Поверхность дисперсных материалов отличается от объема повышенным энергетическим потенциалом, наличием избыточной поверхностной энергии, и многие процессы протекают самопроизвольно именно на ее активных центрах. Характер энергетической неоднородности поверхности материала определяет ее химические свойства, конкретизируя при этом спектр активных поверхностных центров. Состав и реакционная способность поверхности твердого вещества зависит от формы и размера частиц образца, пористости, структурной и кристаллографической модификации, природы и содержания примесей в объеме и на поверхности, температуры активации и т.п.

Изменение реакционной способности наполнителя оценивали по изменению жесткости воды над поверхностью диатомита. Для этого исследовали количество извести, адсорбированной на поверхности диатомита из насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Косвенно количество адсорбированной извести оценивали по изменению жесткости воды. Для сравнения в качестве наполнителя применяли опоку. В таблице 8 приведены данные по жесткости воды.

Таблица 8

Жесткость воды над поверхностью диатомита

| Температура обжига диатомита, °С | Жесткость воды, мг-экв/дм |
|----------------------------------|---------------------------|
| 20 | 19,1 |
| 200 | 18,9 |
| 300 | 18,7 |
| 650 | 13,6 |
| опока (20) | 19,8 |

Анализ данных, приведенных в таблице 8 показывает, что термообработка диатомита приводит к увеличению числа активных центров на поверхности. Об этом свидетельствуют данные по уменьшению жесткости воды, вызванной увеличением количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$, адсорбированного на наполнителе. Так, жесткость воды над поверхностью необожженного диатомита составила 19,1 мг-экв/дм³, термическая активация диатомита при температуре 650°C уменьшила жесткость воды до 13,6 мг-экв/дм³. Наименьшее количество извести, адсорбированной из насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ зафиксировано на поверхности опоки (жесткость воды составила 19,8 мг-экв/дм³). Жесткость исходной известковой воды составляла 38 мг-экв/дм³.

Таким образом, модификация водных дисперсий кремнеземистым активированным диатомитом способствует устранению основных недостатков материалов и покрытий на основе акрилатного связующего – низкой водостойкости и невысоких физико-механических характеристик. Небольшая стоимость модифицированного диатомита, простота введения в водно-дисперсионные материалы, возможность регулирования реологических свойств дисперсии и достигаемое улучшение характеристик модифицированных покрытий обуславливают перспективность практического применения модифицированных активированным диатомитом водно-дисперсионных материалов, в том числе лакокрасочных материалов на основе акрилатового полимера.

Заключение. Результаты проведенных исследований позволили сформулировать следующие основные выводы.

1. Модификация водных дисперсий кремнеземистым активированным диатомитом способствует устранению основных недостатков материалов и покрытий на основе акрилатного связующего – низкой водостойкости и невысоких физико-механических характеристик. Небольшая стоимость модифицированного диатомита, простота введения в водно-дисперсионные материалы, возможность регулирования реологических свойств дисперсии и достигаемое улучшение характеристик модифицированных покрытий обуславливают перспективность практического применения модифицированных активированным диатомитом водно-дисперсионных материалов, в том числе лакокрасочных материалов на основе акрилатового полимера.

2. Введение диатомита в водно-дисперсионный композит особо не изменил такие нормативные показатели качества как плотность и сухой остаток.

3. При добавлении диатомита наблюдается значительное повышение вязкости и укрывистости композита. Укрывистость, как один из основных показателей качества композита при введении диатомита повышается очень незначительно и находится практически в нормируемых пределах. Следует отметить, что незначительное повышение вязкости водно-дисперсионных композитов в процессе производства при сохранении остальных параметров является положительным, т.к. позволяет для снижения вязкости композита разбавлять ее водой для обеспечения нормируемого качества.

4. Термическая активация диатомита путем обжига при 650°C увеличивает его активность при взаимодействии с гидратом окиси кальция и водой. Это объясняется тем, что при термообработке глинистые вещества обезвоживаются до метакаолинита, который характеризуется повышенной реакционной способностью. Образование гидросиликатов и гидроалюминатов кальция обуславливает повышение и улучшение физико-механических показателей водно-дисперсионной лакокрасочной композиции, таких как адгезия, когезия, водопоглощение, укрывистость.

Проведенный комплекс исследований позволил определить характер влияния вводимых в водно-дисперсионные композиты минерального природного наполнителя на изменение нормативных показателей композитов, что дает возможность формирования нового комплекса свойств ВДК с одновременным повышением эффективности процесса их промышленного производства.

Таким образом, использование в качестве наполнителя водно-дисперсионного композита диатомита в оптимальных соотношениях позволяет получить составы с требуемой укрывистостью и массовой долей нелетучих веществ, что подтверждает целесообразность использования минерального наполнителя Актюбинского месторождения для производства водно-дисперсионных красок.

Список литературы

1. Скороходова, О.Н. [?] // Лакокрасочная промышленность. – 2013. – №4. – С. 14-15.
2. Скороходова О.Н. [?] // Лакокрасочная промышленность. – 2012. – №4. – С. 10.
3. Павлов Е.А. [?] // Лакокрасочная промышленность. – 2012. – №10. – С. 20-23.
4. Saucy D. [?] / D. Saucy, P. Storme //Лакокрасочная промышленность. – 2013. – №3. – С. 18-20.
5. Медведева, Г.А. [?] / Г.А. Медведева, Р.Т. Ахметова, Ю.Н. Пятко, В.Ф. Строганов, В.А. Ефимова // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – №21. – С. 71-74.
6. Катнов, В.Е. [?] / В.Е. Катнов, С.Н. Степин, Р.Р. Мингалиева, П.В. Гришин // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – №7. – С. 95-96.
7. Власова, И.Н. Правильный наполнитель – правильная краска [] / И.Н. Власова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2012. – №6. – С. 27-29.
8. Розенфельд, И.Л. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями [] / И.Л. Розенфельд, Ф.И. Рутинштейн, К.А. Жигалова. – М.: Химия, 1987. – 224 с.
9. Кузнецова, В.А. Износостойкое лакокрасочное покрытие с квазикристаллическим наполнителем [] / В.А. Кузнецова, И.С. Деев, В.Г. Железняк, А.А. Силаева // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. – 2018. – №3 (63). – С. 08.
10. Кузнецова, В.А. Тенденции развития в области эрозионностойких покрытий (обзор) [] / В.А. Кузнецова, Г.Г. Шаповалов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. – 2018. – №11 (71). – С. 09.
11. Строганов, В.Ф. Влияние минеральных наполнителей с различной геометрической формой частиц в водно-дисперсионных акриловых защитных покрытиях и герметиках на адгезионные свойства к бетонным и металлическим поверхностям [] / В.Ф. Строганов, М.О. Амельченко // Сб. тр. Междунар. науч.-технич. конф. «Современные достижения в области клеев, герметиков. Материалы, сырье, технологии». – Дзержинск, 2013. – С. 165-167.
12. Ямалеева, Е.С. Изучение совместного действия волластонита, обработанного гексадецилтриметиламмоний бромидом, и высокомолекулярного модификатора с ангидридными группами в резинах на основе СКИ-3 [] / Е.С. Ямалеева, Е.Н. Черезова, Е.М. Готлиб // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. – №15. – С. 15-17.
13. Korunic Z. Diatomaceous Earths, a Group of Natural Insecticides // J. Stor. Prod. Res., 1998. Vol. 34. P. 87-97.
14. Aytas S., Akyil S., Aslani M.A.A., Aytakin U. Removal of Uranium from Aqueous Solution by Di atomite (Kieselguhr) // J. Radioanal. Nucl. Chemi., 1999. Vol. 240(3). P. 973-976.
15. [?] RU 2406733, кл. C08H 6/00, C09D 197/02, C09D 5/08, опубл. 20.12.2010 г.
16. Акрэмос-115А [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ecochemical.biz/catalog/acrylic-dispersions/dispersii-dlya-lkm/59-production/137-acremos-115A>
17. ГОСТ 9980.2-2014 Материалы лакокрасочные и сырье для них. Отбор проб, контроль и подготовка образцов для испытаний []. – Введ. 2016-03-01. – Москва:Стандартинформ, 2016. – 19 с.
18. ГОСТ 28196-89 Краски водно-дисперсионные. Технические условия []. – Введ. 1991-07-01. – Москва: Стандартинформ, 2007. – 10 с.
19. ГОСТ 8784-75 (СТ СЭВ 5904-75) Материалы лакокрасочные. Методы определения укрывистости []. – Введ. 1989-01-01. – Москва. ИПК Издательство стандартов, 2002. – 9 с.
20. Диатомит – кремнийсодержащий материал для стекольной промышленности. [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.strominn.ru/site.aspx?IID=2551160&SECTIONID=912450>

21. Уэндландт, У. Термические методы анализа [] / У. Уэндландт. – М.: Мир, 1978. – 527 с.

Исследование финансировалось Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан и проводилось в рамках проекта BR 21882292 по теме: «Интегрированное развитие устойчивой строительной отрасли: инновационные технологии, оптимизация производства, эффективное использование ресурсов и создание технологического парка» по программе «Программно-целевого финансирования научной и/или научно-технической деятельности на 2023-2025 года».

Материал поступил в редакцию 04.06.24.

З.Н. Алтаева¹, Е.И. Кульдеев², Р.Е. Нурлыбаев², А.С. Естемесова¹, Е.С. Орынбеков¹

¹ЖШС «Халықаралық білім беру корпорациясы», Алматы қ., Қазақстан

²К.И. Сатпаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті,
Алматы қ., Қазақстан

МОДИФИЦИРЛЕНГЕН ДИАТОМИТ НЕГІЗІНДЕГІ ПОЛИМЕРЛІК КОМПОЗИТТЕРДІҢ ҚАСИЕТТЕРІН ЖАҚСARTУ ЖОЛДАРЫ

Аңдатпа. Бұл басылымда минералды толтырғышты, оның ішінде модификацияланған толтырғышты енгізу арқылы бояу және лак жабындарының физикалық, механикалық және пайдалану қасиеттерін арттырудың ықтимал жолдары қарастырылады.

Бояулар мен лактар өндірісінде өндіріс шығындарын азайту үшін арзан компоненттер ретінде минералды толтырғыштар қолданылады. Толтырғыштарды таңдау арқылы бояулар мен лактардың адгезия, ылғалға төзімділік, тұтқырлық, құю, ауа-райына төзімділік, механикалық беріктік, қаттылық және т.б. сияқты сипаттамаларын айтарлықтай жақсартуға болады.

Толтырғыштардың жаңа түрлерін пайдалана отырып, бояулар мен лактардың құрамдарын дамытудың негізгі тенденциялары көрсетілген. Толтырғыштардың бетін өңдеудің әртүрлі әдістері және олардың бояулар мен жабындардың қасиеттеріне әсері қарастырылады.

Американдық ғалымдар 20-дан 97% (салмағы бойынша) толтырғышты қамтитын бояу-лак композициясын ұсынды. Толтырғышқа қуыс құрылымы бар кем дегенде бір материал кіреді. Мұндай толтырғыш диатомит, цеолит немесе көміртекті болуы мүмкін.

Геологиялық барлау деректері бойынша Қазақстан Республикасының Ақтөбе облысының шегінде кремнийлі жыныстар кең таралған. Аймақтар бетінің көп бөлігін диатомиттердің көптеген шөгінділерін құрайтын кремнийлі палеоген шөгінділері алып жатыр.

Тірек сөздер: полимерлі композит, лак-бояу материалы, толтырғыш, модификацияланған диатомды топырақ, әк, акрилатты байланыстырғыш, тұтқырлық, жасыру қабілеті, кеуектілік.

Z.N. Altaeva¹, E.I. Kuldeev², R.E. Nurlybaev², A.S. Yestemessova¹, E.S. Orynbekov¹

¹LLP "International Educational Corporation", Almaty, Kazakhstan

²Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satbayev, Almaty, Kazakhstan

WAYS TO IMPROVE THE PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITES BASED ON MODIFIED DIATOMITE

Abstract. This publication discusses possible ways to increase the physical, mechanical and operational properties of paint and varnish coatings by introducing a mineral filler, including a modified filler.

In the production of paints and varnishes, mineral fillers are used as inexpensive components to reduce production costs. By selecting fillers, it is possible to significantly improve such characteristics of paints and varnishes as adhesion, moisture resistance, viscosity, pouring, weather resistance, mechanical strength, hardness, etc.

The main trends in the development of formulations of paints and varnishes using new types of fillers are outlined. Various methods of treating the surface of fillers and their influence on the properties of paints and coatings are considered.

American scientists have presented a paint and varnish composition that includes from 20 to 97% (by weight) of filler. The filler includes at least one material with a hollow structure. Such a filler can be diatomite, zeolite or carbon.

According to geological prospecting data, siliceous rocks within the Aktobe region of the Republic of Kazakhstan are widespread. Most of the surface of the areas is occupied by siliceous Paleogene deposits, forming numerous deposits of diatomites.

Keywords: polymer composite, paint and varnish material, filler, modified diatomaceous earth, lime, acrylate binder, viscosity, hiding power, porosity.

References

1. Skorokhodova, O.N. [?] // *Lakokrasochnaya promyshlennost'* [Paint and Varnish Industry], 2013. No. 4. P. 14-15, [in Russian].
2. Skorokhodova, O.N. [?] // *Lakokrasochnaya promyshlennost'* [Paint and Varnish Industry], 2012. No.4. P. 10, [in Russian].
3. Pavlov, Ye.A. [?] // *Lakokrasochnaya promyshlennost'* [Paint and Varnish Industry], 2012. No.10. P. 20-23, [in Russian].
4. Saucy D., Storme P. [?] // *Lakokrasochnaya promyshlennost'* [Paint and Varnish Industry], 2013. No.3. P. 18-20, [in Russian].
5. Medvedeva G.A., Akhmetova R.T., Pyatko YU.N., Stroganov V.F., Yefimova V.A. [?] // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2012. Vol. 15. No. 21. P. 71-74, [in Russian].
6. Katnov V.Ye., Stepin S.N., Mingaliyeva R.R., Grishin P.V. [?] // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2012. Vol. 15. No.7. P. 95-96, [in Russian].
7. Vlasova I.N. *Pravil'nyy napolnitel' – pravil'naya kraska* [The right filler - the right paint] // *Lakokrasochnyye materialy i ikh primeneniye* [Paints and varnishes and their application], 2012. No.6. P. 27-29, [in Russian].
8. Rozenfel'd, I.L., Rutinshteyn, F.I., Zhigalova, K.A. *Zashchita metallov ot korrozii lakokrasochnymi pokryiyami* [Protection of metals from corrosion with paint and varnish coatings]. – Moscow: Chemistry, 1987. – 224 p., [in Russian].
9. Kuznetsova V.A., Deyev I.S., Zheleznyak V.G., Silayeva A.A. *Iznosostoykoye lakokrasochnoye pokryiye s kvazikristallicheskim napolnitelem* [Wear-resistant paint and varnish coating with a quasi-crystalline filler] // *Trudy VIAM: elektron.*

- nauch.-tekhnich. zhurn. [Proceedings of VIAM: electronic scientific and technical journal], 2018. No.3 (63). P. 08, [in Russian].
10. Kuznetsova V.A., Shapovalov G.G. Tendentsii razvitiya v oblasti erozionnostoykikh pokrytiy (obzor) [Development trends in the field of erosion-resistant coatings (review)] // Trudy VIAM: elektron. nauch.-tekhnich. zhurn. [Proceedings of VIAM: electronic scientific and technical journal], 2018. No.11 (71). P. 09, [in Russian].
 11. Stroganov V.F., Amel'chenko M.O. Vliyaniye mineral'nykh napolniteley s razlichnoy geometricheskoy formoy chastits v vodno-dispersionnykh akrilovykh zashchitnykh pokrytiyakh i germetikakh na adgezionnyye svoystva k betonnyim i metallicheskim poverkhnostyam [Effect of mineral fillers with different geometric shapes of particles in water-dispersed acrylic protective coatings and sealants on adhesion properties to concrete and metal surfaces] // Sb. tr. Mezhdunar. nauch.-tekhnich. konf. "Sovremennyye dostizheniya v oblasti kleyev, germetikov. Materialy, syr'ye, tekhnologii" [Collection of Int. sci.-tech. conf. "Modern achievements in the field of adhesives, sealants. Materials, raw materials, technologies"]. – Dzerzhinsk, 2013. – P. 165-167, [in Russian].
 12. Yamaleyeva Ye.S., Cherezova Ye.N., Gotlib Ye.M. Izucheniye sovmestnogo deystviya wollastonita, obrabotannogo gekسادetsiltrimetilammoniy bromidom, i vysokomolekulyarnogo modifikatora s angidridnymi gruppami v rezinakh na osnove SKI-3 [Study of the combined action of wollastonite treated with hexadecyltrimethylammonium bromide and a high-molecular modifier with anhydride groups in rubbers based on SKI-3] // Vestnik tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of the Technological University], 2015. Vol. 18. No.15. P. 15-17, [in Russian].
 13. Korunic Z. Diatomaceous Earths, a Group of Natural Insecticides // J. Stor. Prod. Res., 1998. Vol. 34. P. 87-97.
 14. Aytas S., Akyil S., Aslani M.A.A., Aytekin U. Removal of Uranium from Aqueous Solution by Diatomite (Kieselguhr) // J. Radioanal. Nucl. Chemi., 1999. Vol. 240(3). P. 973-976.
 15. [?] RU 2406733, kl. S08N 6/00, C09D 197/02, C09D 5/08, published 20.12.2010.
 16. Akremos-115A [Electronic resource]. – Access mode: <http://www.ecochemical.biz/catalog/acrylic-dispersions/dispersii-dlya-lkm/59-production/137-acremos-115A>
 17. GOST 9980.2-2014 Materialy lakokrasochnyye i syr'ye dlya nikh. Otbor prob, kontrol' i podgotovka obraztsov dlya ispytaniy [Paints and varnishes and raw materials for them. Sampling, control and preparation of samples for testing]. – Introduced. 2016-03-01. – Moscow:Standartinform, 2016. – 19 p., [in Russian].
 18. GOST 28196-89 Kraski vodno-dispersionnyye. Tekhnicheskiye usloviya [Water-dispersion paints. Specifications]. – Introduced. 1991-07-01. – Moscow: Standartinform, 2007. – 10 p., [in Russian].
 19. GOST 8784-75 (ST SEV 5904-75) Materialy lakokrasochnyye. Metody opredeleniya ukryvistosti [Paints and varnishes. Methods for determining hiding power]. – Introduced. 1989-01-01. – Moscow. IPC Publishing House of Standards, 2002. – 9 p., [in Russian].
 20. Diatomite – a silicon-containing material for the glass industry. [Electronic resource]. – Access mode: <http://www.strominn.ru/site.aspx?IID=2551160&SECTIONID=912450>, [in Russian].
 21. Uendlandt, U. Termicheskiye metody analiza [Thermal methods of analysis]. – Moscow: Mir, 1978. – 527 p., [in Russian].