Региональная конференция по научно-техническому творчеству школьников «Лабиринты науки»

(секция Химия)

Экологически чистая противокоррозионная краска

Исследовательская работа

Работу выполнили: Нитц Валерия Дмитриевна,

Шишкин Михаил Александрович.

ГОУ ЯО «Лицей №86»,

10 «Ф» класс

Научный руководитель: проф., д.х.н. Ильин Александр Алексеевич

(Ярославский государственный технический университет)

Ярославль,

2021

Оглавление

Введение……2

Теоретическая часть……..……..2

Практическая часть...……...…....……...…....….....4

Заключение……...……..9

Выводы по работе…….....9

Список литературы……..10

Приложения……..11

Введение.

В настоящее время перед современной лакокрасочной отраслью очень жестко стоит проблема повышение экологической безопасности создаваемых лакокрасочных материалов. Дело в том, что многие компоненты лакокрасочных материалов наносят вред окружающей среде и здоровью человека. Остро стоит проблема сокращения летучих органических соединений (растворителей, разбавителей и других компонентов). А также замены экологически опасных противокоррозионных пигментов на экологически чистые. В частности, в 90-е годы XX-века в Ярославле был закрыт цех по производству свинцовых кронов и цех по производству свинцовых белил, глетно-суричный цех.

Необходимо создание экологически чистых противокоррозионных пигментов и их использование в лакокрасочной отрасли.

Цель работы: получение противокоррозионной краски, содержащей пигмент на основе продукта пиролиза рисовой шелухи.

Для достижения поставленной цели было необходимо **решить следующие задачи:**

Задача 1. Установить оптимальное время, необходимое для диспергирования частиц пигмента в лакокрасочном материале**.**

Задача 2. Продиспергировать частицы пигмента в пленкообразующем эпоксидном связующем, тем самым получить краску;

Задача 3. Нанести краску на поверхность стальных пластин с помощью аппликатора и отвердить в сушильном шкафу;

Задача 4. Испытать покрытие на противокоррозионные свойства.

Теоретическая часть.

Для получения противокоррозионного материала для защиты металлов могут быть использованы ионообменные пигменты на основе диоксида кремния, которые не имеют в своем составе токсичных компонентов, таких

как хром, свинец, стронций и другие [1]. В настоящее время широко используются ионообменные противокоррозионные пигменты Shieldex ™, Dowex ™ и Activox ™, которые замедляют скорость коррозионных процессов в покрытиях, не нанося ущерб окружающей среде [2].

Получения отечественных лабораторных образцов ионообменных пигментов на основе диоксида кремния, определения их физико-технических и противокоррозионных свойств, оценки возможности использования в разрабатываемом противокоррозионном материале была проведена ранее [3-4].

Получение ионообменных пигментов заключается в механохимической обработке [5-6] диоксида кремния соединениями кальция согласно разработанной методике получения противокоррозионных пигментов ионообменного действия.

Использовались два способа получения противокоррозионного пигмента ионообменного механизма действия: «мокрый» способ - обработка диоксида кремния насыщенным водным раствором или дисперсией гидроксида кальция в лабораторном дисольвере и лабораторной бисерной мельнице, и «сухой» способ – обработка диоксида кремния различными добавками в вибромельнице Vibratory Ball-Mill при частоте колебания контейнера 50 Гц.

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.

Прежде всего, для правильного выбора количества раствора гидроксида кальция для модификации диоксида кремния необходимо знать концентрацию $Ca(OH)_2$ в насыщенном водном растворе.

Микрофотографии пигмента на основе продуктов пиролиза рисовой шелухи приведены в Приложении.

На кафедре химической технологии органических покрытий Ярославского государственного технического университета разработана технология получения экологически полноценного противокоррозионного пигмента на основе отходов производства риса – рисовой шелухи. Рисовая шелуха, подвергнутая пиролизу и обработанная соответствующими добавками, не уступает по противокоррозионным свойствам зарубежному аналогу - Shieldex ™. При этом себестоимость полученного отечественного пигмента ионообменного действия в 2-2,5 раза ниже импортного.

Практическая часть.

Решение задачи 1.

В эпоксидную эмаль коричневого цвета дополнительно вводилось 3% или 5% противокоррозионного пигмента. Ими служили модифицированные продукты пиролиза рисовой шелухи (отечественный ионообменный пигмент ИП) или противокоррозионный пигмент Shieldex ™. Металлический контейнер устанавливался на дисольвер LD-1, включались обороты фрезы, постепенно увеличивалось количество оборотов (до 1200 об/мин). Через определённые промежутки времени отбирались пробы диспергированного материала и определялась степень диспергированности материала (средний размер агрегатов), которая уменьшалась по мере диспергирования. Результаты диспергирования представлены на рисунках 1 и 2, из которых видно, что с увеличением времени диспергирования размер частиц уменьшается и достигает минимального значения, равного 2-3 мкм. Дальнейшее диспергирование (более 30 минут) нецелесообразно, так как

ведёт к слипанию частиц из-за нарастания электростатического заряда на трущихся частицах.

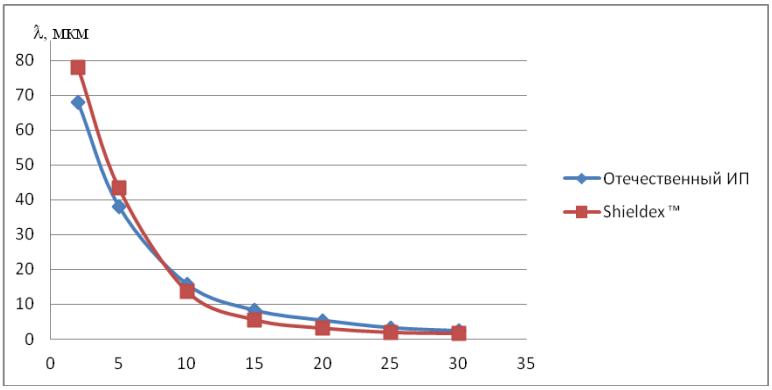


Рисунок 1. Зависимость размера агрегатов от времени диспергирования при 3% добавке противокоррозионного пигмента.

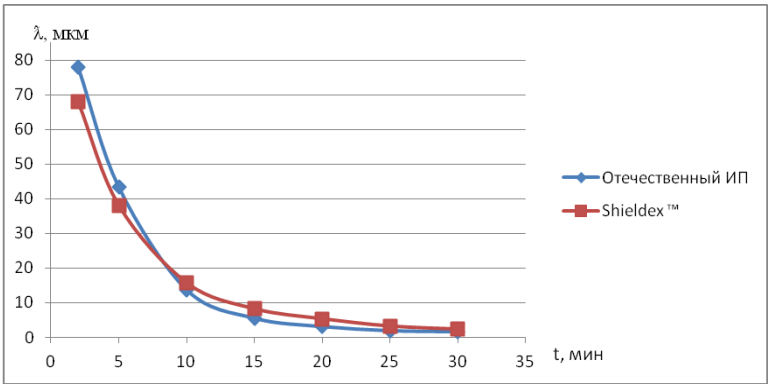


Рисунок 2. Зависимость размера агрегатов от времени диспергирования при 5% добавке противокоррозионного пигмента.

Решение задачи 2.

Как было обнаружено, диспергирование пигмента ЯГТУ (отечественный ИП – модифицированные продукты пиролиза рисовой шелухи) в эпоксидном связующем идет достаточно быстро и не требует стандартных приемов.

Для диспергирования использовался обычный металлический стакан и лабораторный дисольвер (рисунок 3).

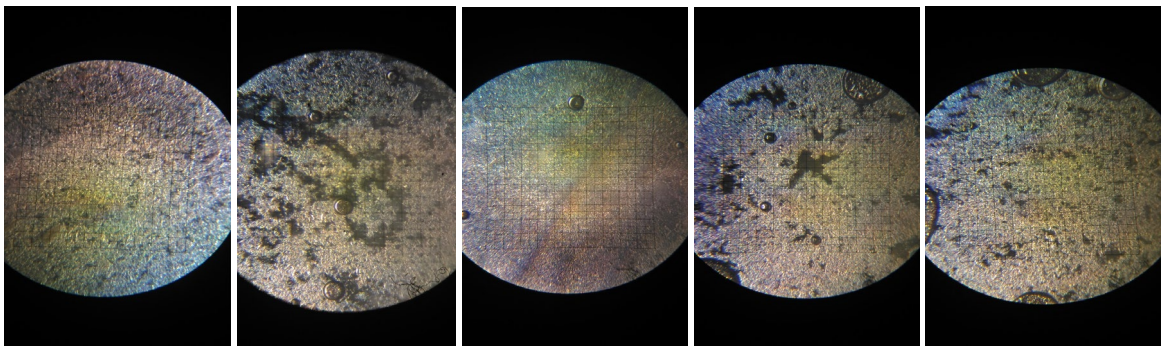


Рисунок 3. Лабораторный дисольвер.

Диспергируемость пигмента, разработанного в ЯГТУ, в эпоксидном связующем (смола ЭД-20) изучалась с использованием ультрамикроскопа по полученным микрофотографиям.

На рисунке 4 приведены микрофотографии полученных паст с пигментами ионного действия различного состава.

На некоторых микрофотографиях видны пузырьки воздуха, которые не мешали проводимому анализу. Размер масштабной сетки на микрофотографиях 30х30 мкм (малый квадрат)



А) Б) В) Г) Д)

Рисунок 4 – Микрофотографии паст с пигментом из продуктов пиролиза рисовой шелухи после диспергирования в эпоксидной смоле.
Время диспергирования: а – 0 с; б – 20 с; в – 40 с; г – 60 с; д – 300 с.

Таким образом, краска была получена достаточно легко. Дополнительно в нее вводили красный железооксидный пигмент для придания укрывистости.

Аналогично была получена краска, содержащая вместо пигмента ЯГТУ импортный аналог Shieldex ™.

Решение задачи 3.

Полученные две краски нанесли на стальные пластины при помощи ручного аппликатора (рисунок 5).



Рисунок 5 – Ручной аппликатор для нанесения краски на пластины

После чего пластинки поместили в сушильный шкаф при температуре 60 С для отверждения красок.

Покрытия перед испытаниями выдерживались при температуре 20 °С в течение 1 суток.

Решение задачи 4.

Пластинки с покрытиями с использованием пигмента ЯГТУ и импортного пигмента Shieldex ™ были испытаны на противокоррозионные свойства с использованием потенциостата пи-50-1. На рисунке 6 приведены зависимости плотности тока коррозии от времени экспозиции покрытий в 3%-м водном растворе NaCl.

Установлено, что покрытие на основе разработанного экологически чистого пигмента даже несколько превосходит покрытие с использованием импортного пигмента. Плотность тока коррозии несколько ниже для образца с пигментом на основе продуктов пиролиза рисовой шелухи, чем для покрытия с Shieldex ™.

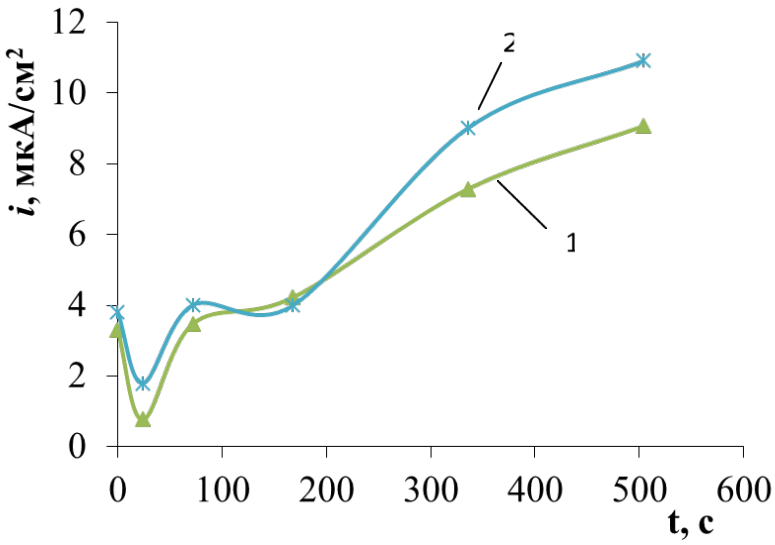
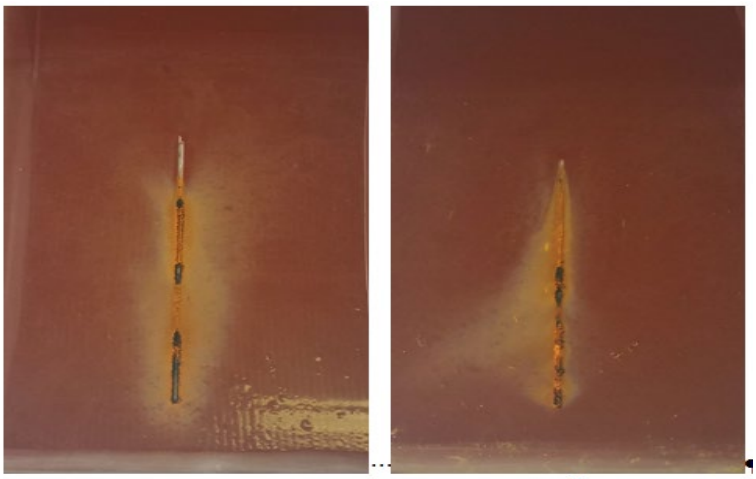


Рисунок 6 - Зависимость плотности тока коррозии от времени экспозиции покрытий, сформированных с использованием пигмента на основе пиролиза рисовой шелухи (1) и импортного пигмента Shieldex ™ (2)

Пластинки с покрытиями, содержащими пигмент ЯГТУ (пластина 1) и импортный пигмент Shieldex ™ (пластина 2) со специальным надрезом (для оценки распространения коррозии) поместили в 3%-ный раствор NaCl для ускоренных испытаний на защитные свойства покрытий. После 14 суток выдержки пластины были сфотографированы (рисунок 7).



А) Б)

Рисунок 7 – Фотографии наполненных эпоксидных покрытий после выдержки в течение 14 суток в 3% водном растворе NaCl
А- с пигментом ЯГТУ; Б – с пигментом Shieldex ™

Из рисунка 7 видно, что распространение коррозии на двух пластинках небольшое и почти одинаковое.

Таким образом, покрытия с использованием экологически чистого пигмента на основе продуктов пиролиза рисовой шелухи не уступает по противокоррозионным свойствам покрытию на основе экологически чистого импортного аналога.

Заключение.

Путем проведения ряда химических опытов нам удалось получить экологически безвредную противокоррозионную краску. В дальнейшем мы намереваемся уменьшить себестоимость производства.

Выводы по работе

В результате диспергирования пигмента на основе продуктов пиролиза рисовой шелухи с добавлением железооксидного пигмента в эпоксидном связующем (смола ЭД-20) получена противокоррозионная краска и установлено оптимальное время диспергирования. Для сравнения противокоррозионных свойств покрытий была получена краска, содержащая импортный экологически чистый противокоррозионный пигмент импортного производства Shieldex ™.

Полученные краски были нанесены на стальные пластины методом аппликатора.

Установлено, что покрытие с использованием экологически чистого пигмента на основе продуктов пиролиза рисовой шелухи не уступает по противокоррозионным свойствам покрытию на основе экологически чистого импортного аналога.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buchheit, R. G. Ion Exchange Compounds for Corrosion Inhibiting Pigments in Organic Coatings / R. G. Buchheit, S. P. V. Mahajanam // ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, Chapter 8. - 2007.. - P. 111.
2. Granizo, N. Chemical and structural changes of calcium ion exchange silica pigment in 0.5 M NaCl and 0.5 M Na_2SO_4 solutions / N. Granizo, M.I. Martin, F.A. Lopez, J.M. Vega, D. de la Fuente and M. Morcillo // Afinidad, LXVIII, 556. – 2011. - P. 440.
3. Болдырев, В.В. Механохимический синтез в неорганической химии / В.В. Болдырев; под ред. Е.Г. Аввакумова. - В кн.: Сб. СО РАН. Новосибирск: Наука, 1991. - 5 – 32 с.
4. Горячева В.А., Горовой Ю.М., Индейкин Е.А., Ильин А.А. // Белый пигмент на основе диоксида кремния и диоксида титана. В книге «Юбилейная семидесятая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов с международным участием «Научно-технические и инженерные разработки – основа решения современных экологических проблем». Ярославль: Из-дат. дом ЯГТУ, 2017. Т. 1.–С.202-205 (796 с.).
5. Кольцов И.Г., Индейкин Е.А., Ильин А.А. // Белый оболочковый пигмент на основе диоксида кремния. В книге 71-я всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов с международным участием Ярославль: Из-дат. дом ЯГТУ, 2018. Т. 1.–С.212-215.
6. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции / Ю.Д. Третьяков. – М.: Химия, 1978. – 56 с.

Приложения.

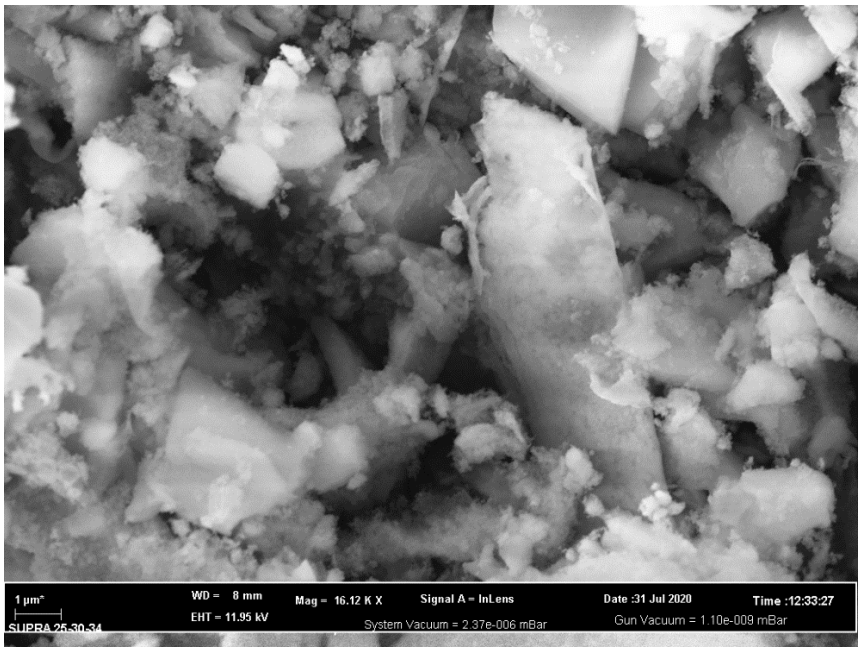


Рисунок 1 – Микрофотография (СЭМ) природного диоксида кремния, необработанного гидроксидом кальция.

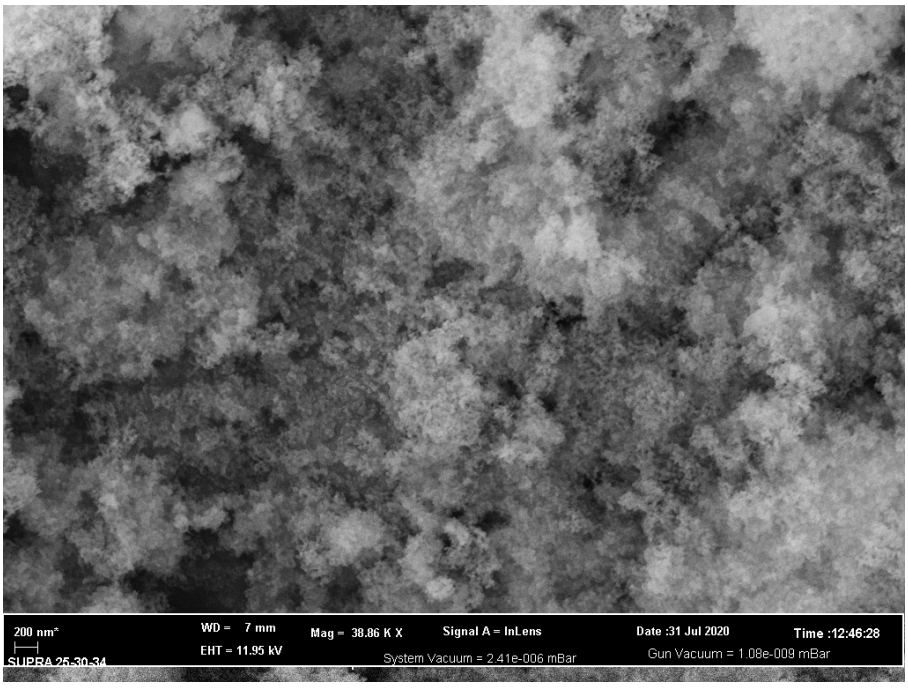


Рисунок 2 – Микрофотография (СЭМ) природного диоксида кремния, обработанного гидроксидом кальция (0,122 мг на 1 г диоксида кремния)

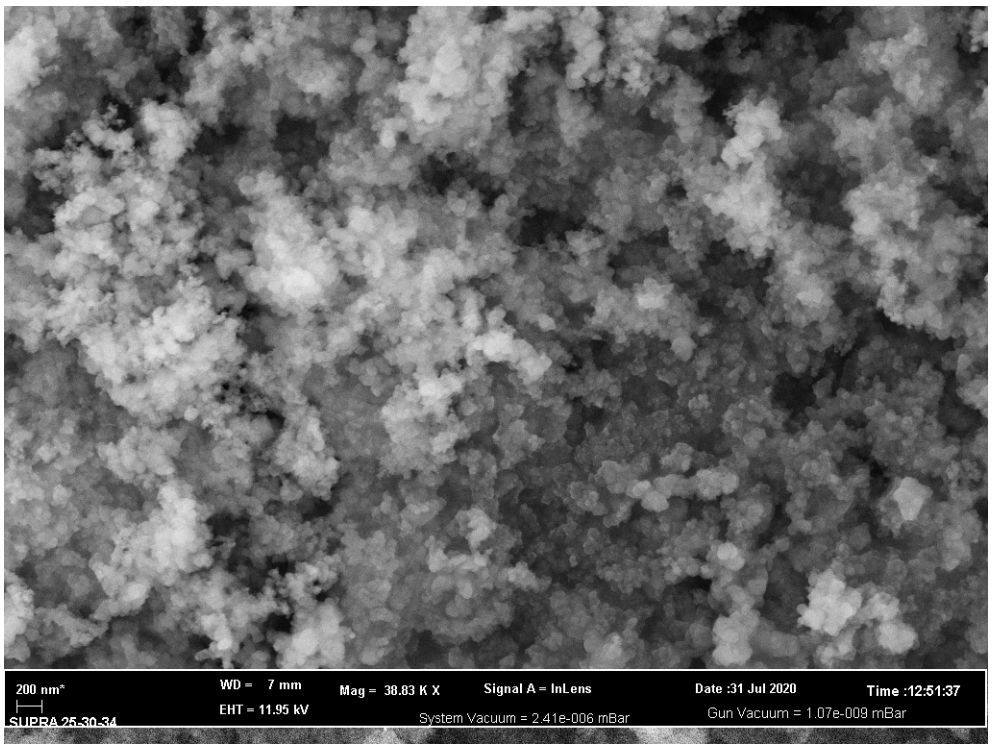


Рисунок 3 – Микрофотография (СЭМ) природного диоксида кремния, обработанного гидроксидом кальция (0,233 мг на 1 г диоксида кремния)

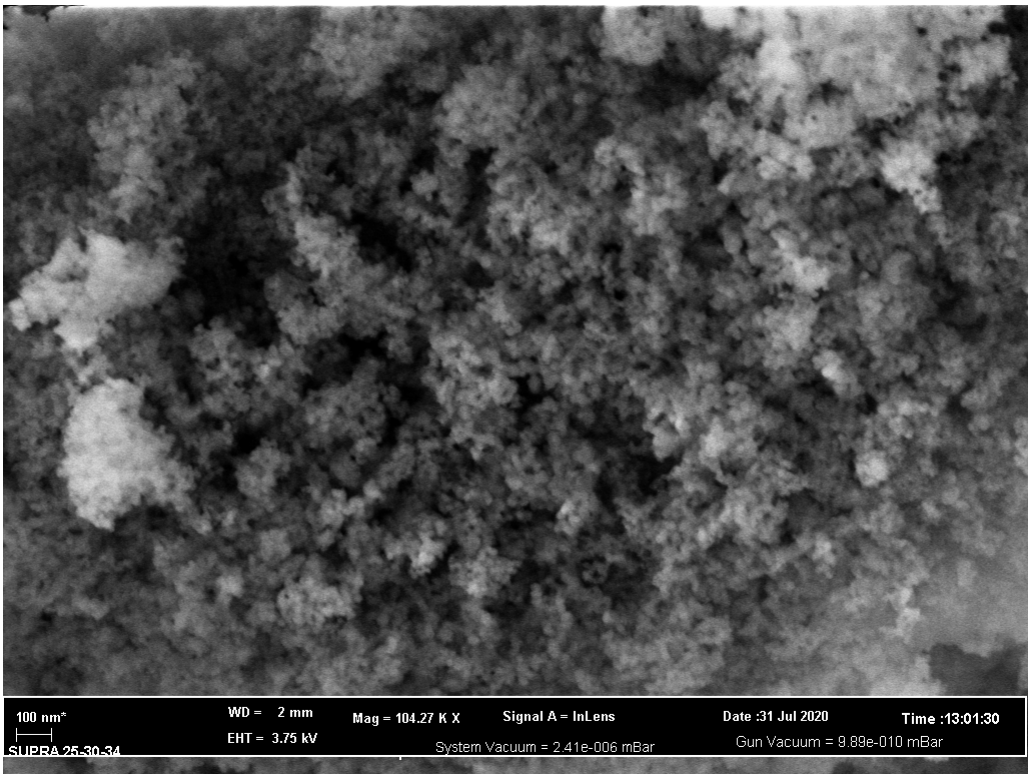


Рисунок 4 – Микрофотография (СЭМ) природного диоксида кремния, обработанного гидроксидом кальция (0,343 мг на 1 г диоксида кремния)

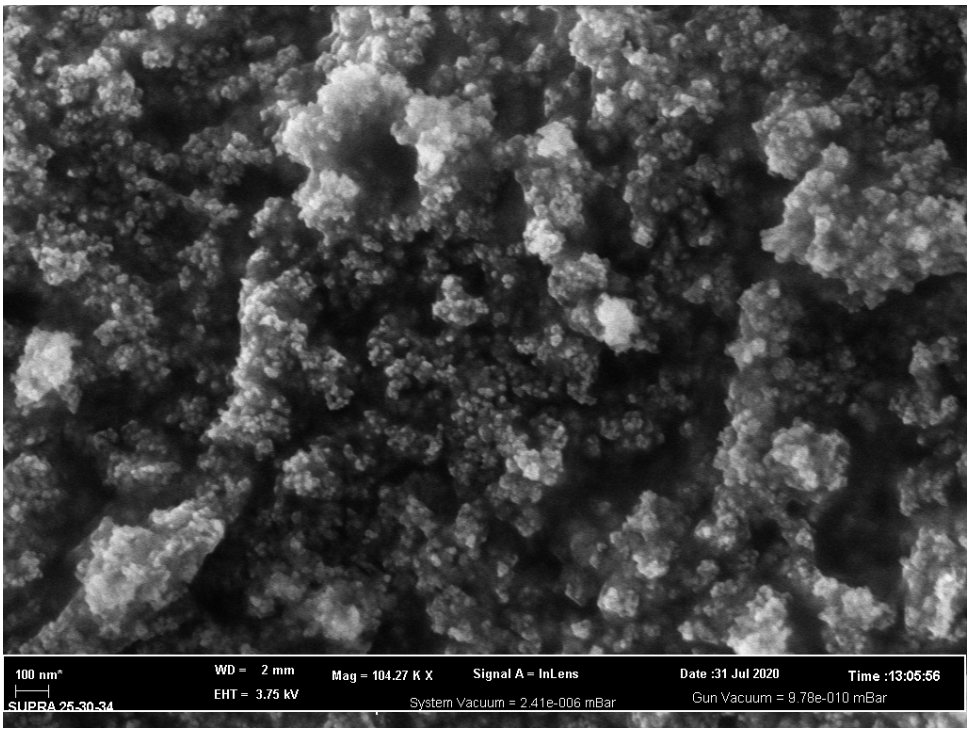


Рисунок 5 – Микрофотография (СЭМ) природного диоксида кремния, обработанного гидроксидом кальция (0,389 мг на 1 г диоксида кремния)