

М. Р. Зиганшина, Ф. А. Конов, А. В. Вахин

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ РЕОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК
ДЛЯ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКИХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ЭПОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ*Ключевые слова: реология, покрытия эпоксидные, свойства.**В данной работе сопоставляется влияние промышленных реологических добавок на седиментационную устойчивость материала, толщину не стекающего слоя и химическую стойкость покрытия.**Keywords: rheology, epoxy coatings, properties.**In this work compared the influence of industrial rheological additives for sedimentation stability, maximum thick of wet film and chemical resistance of coating.*

Одним из доступных и недорогих способов защиты конструкционных материалов от агрессивных сред является покрытие их лакокрасочными материалами. Наиболее химически и коррозионно-стойкими ЛКМ являются материалы на основе эпоксидных смол. Эпоксидные материалы изготавливаются промышленностью в жидком и порошковом виде. Порошковые эпоксидные краски обычно более стойкие, чем жидкие ЛКМ, но они могут наноситься только на относительно небольшие изделия и в условиях специальных окрасочных и сушильных камер. Более доступный способ нанесения защитного слоя – это использование жидких эпоксидных ЛКМ на основе органических растворителей. Используя подходящее оборудование ими можно покрывать изделия различных форм и размеров, они способны формировать покрытие даже при отрицательных температурах. С помощью жидких ЛКМ возможен текущей и капитальный ремонт защитного покрытия.

Чтобы обеспечить долговременную защиту лакокрасочное покрытие должно быть сформировано из химически стойких полимеров, содержать пигменты и наполнители, стойкие в средах эксплуатации, обладать хорошей адгезией к подложке, достаточной эластичностью и твердостью.

Процесс окрашивания многих изделий является дорогостоящей работой сопряженной с большими трудо- и энергозатратами, особенно при окрашивании труднодоступных и крупногабаритных изделиях. Для уменьшения стоимости работ предпочтительно использовать грунт-эмали, не требовательные к подготовке поверхности, и позволяющие получить покрытие требуемой толщины за один проход. Для долговременной противокоррозионной защиты покрытие должно быть толщиной около 100 мкм. Чтобы обеспечить нанесение равномерного, не стекающего слоя подобной толщины необходимо использовать высокоэффективные реологические добавки.

Для обеспечения хорошей растекаемости ЛКМ необходимо, чтобы его вязкость сохранялась достаточно низкой столь долго, чтобы под действием поверхностного натяжения могла сформироваться пленка с ровной, гладкой поверхностью. Однако когда Пк остается неотвержденным, на вертикальных поверхностях под влиянием сил

сдвига могут образоваться потеки. Таким образом, для получения высококачественного Пк вязкость ЛКМ должна быть относительно низкой при нанесении и сразу после него, чтобы обеспечить хорошую растекаемость, и стать достаточно высокой после этого, чтобы предотвратить образование потеков.

На рынке представлен широкий ассортимент различных реологических добавок, но в общем добавки, подходящие для органорастворимых эпоксидных материалов, делятся на следующие классы [1]:

- бентониты;
- пирогенные кремниевые кислоты (аэросилы);
- производные гидратированного касторового масла;
- акриловые сополимеры;
- полиамидные воска.

Бентониты образуют трехмерную сетку, аналогичную картонному домику, за счет водородных связей, и обеспечивает высокую вязкость ЛКМ. Сетка разрушается при сдвиговых воздействиях, и вязкость снижается. При снятии сдвиговой нагрузки структура восстанавливается. В водно-дисперсионных композициях аналогичная сетка удерживается силами притяжения между различно заряженными поверхностями и краями бентонитных пластинок.

Пирогенные кремниевые кислоты состоят из сферических частиц SiO_2 , на поверхности которых расположены силанольные группы ($-\text{SiOH}$). Их скопления за счет водородных связей образуют трехмерный каркас частиц кремниевой кислоты.

Производные гидратированного касторового масла образуют коллоидную гелеобразную структуру в материалах, содержащих растворители.

Так как тиксотропные агенты могут устанавливать высокую вязкость в материале, находящемся в покое, они одновременно регулируют и седиментационную устойчивость. Более того, при использовании некоторых упомянутых загустителей эффект загущения уменьшается под действием сдвиговых нагрузок, что позволяет использовать их также в качестве тиксотропных агентов.

В ЛКМ с высоким и средним содержанием нелетучих веществ в настоящее время в качестве тиксотропных агентов иногда используются агенты контроля осаждения, низкомолекулярные полукристаллические органические соединения на основе мочевины, основной функцией которых является противодействие осаждению. Микрогели акриловых сополимеров эффективны также для снижения склонности к оседанию, особенно для однокомпонентных высоконаполненных композиций. Они особенно эффективны в ЛКМ, содержащих металлические пигменты

В работе сопоставлялись антикоррозионные свойства эпоксидных грунтовок, содержащих в качестве ингибирующего пигмента фосфат цинка, отверждаемые фенолкаминным отвердителем Cardolite 540NC. Лакокрасочные композиции получали путем диспергирования пигментов в растворе олигомера Э-40 (ТУ 2225-154-05011907-97) с помощью лабораторного дисольвера. Пигментная часть включала кроющие пигменты – диоксид титана и чёрный железоксидный пигмент, кроме того инертные наполнители – барит и микротальк. В качестве растворителя использовали смесь ксилола и ацетона в соотношении 1:1. Перед нанесением покрытий в суспензию на основе эпоксидного олигомера добавляли отвердитель. В качестве окрашиваемого субстрата служила холоднокатаная малоуглеродистая листовая сталь 08 КП, которую перед окрашиванием зачищали наждачной шкуркой №100, обезжиривали уайт-спиритом и ацетоном, после чего сушили на воздухе при температуре 20 ± 5 °С. Лакокрасочные композиции наносили пневмораспылением, через 1 день этим же составом края пластин были окантованы, формировали покрытия толщиной 100 ± 10 мкм в естественных условиях в течение 7 суток. Толщину покрытий определяли с помощью толщиномера МТ-41НЦ.

Реологические добавки вводились в материал в чистом виде или в виде заранее приготовленной пасты. Способ введения и дозировка зависели от вида добавки и рекомендаций производителя. Затем с помощью вискозиметра Брукфильда (шпиндель №4) на 2,0 об/мин и 20,0 об/мин измерялась вязкость материала через 1 час, 24 часа, 7 дней и 30 дней после изготовления. Жизнеспособность материала проверялась с фенолкаминным отвердителем [2] объём образца 400мл, в стакане на 500 мл – измерялась вязкость через 30 минут, 2 часа и 5 часов после смешения с отвердителем. Через 30 минут после составления с отвердителем, материал наносился аппликатором, толщиной мокрого слоя 300 мкм (контроль гребенкой), на стеклянную пластинку, которую сразу ставили вертикально, если не происходило стекания материала в чистую зону пластинки, то считали материал выдержавшим испытания. Так же, проводились испытания на ускоренное старение и поведение материала при повышенных температурах, для этого образец материала объёмом 0,9 л в металлической банке на 1 л помещался в термостат при 60 ± 2 °С на 7 дней, вязкость измерялась через 24 часа и 7 дней. Для исследования седиментационной устойчивости материал за-

ливался в стеклянные пробирки П-1-21-200, закрывался пробкой и помещался на 1 месяц в вертикальном положении при температуре 20-25°С в термостат при 60°С. После выдержки измерялся уровень расслоения материала (высота светлого слоя жидкости в мм).

Бентонит, акриловый загуститель, полиамидный воск, модифицированное касторовое масло (в жидком виде) вводили на последней стадии (постановка на тип) при использовании фрезы при 2000 об/мин (диаметр фрезы 50 мм).

Аэросил диспергировался вместе со всеми сухими компонентами в лабораторной бисерной мельнице (1500 об/мин, соотношение бисера к материалу 1:1) в течение 1 часа. Использовали специально обработанный, гидрофобный аэросил для эпоксидных материалов. Жизнеспособность материала проверялась при составлении с фенолкаминным отвердителем в стехиометрическом соотношении, вязкость измерялась через 30 минут, 2 часа, 5 часов. Все исследованные показатели материалов с различными реологическими добавками представлены в таблице 1.

Из приведенных в таблице данных можно сделать следующие выводы:

- Бентониты не подходят из-за уменьшения тиксотропности при составлении с аминами. Стойкость покрытия к агрессивным средам уменьшается. Так как наполнение эпоксидной грунт-эмали близко к КОСП, то есть введение любых нестойких добавок значительно ухудшает защитные свойства.

- Аэросилы дают стабильную вязкость и подходящую тиксотропию. Но их тяжело перетирать и вводить необходимо только на бисерной мельнице, при корректировке придется все перегонять через бисерную мельницу.

- Акриловый загуститель – небольшая вязкость и сильное расслоение. При увеличении дозировки нанесение пневматическим распылением усложняется, требуется увеличение давления и размера сопла распылителя.

- Полиамидные воска – поставляются в виде порошка и в виде активированных паст. Порошки требуют условий по скорости сдвига и температуры для активации и проявления реологических свойств. При применении восков в виде порошков требуется нагрев материала до 60°С, это не всегда возможно и требуется обогрев оборудования, что увеличивает стоимость производства. При недостаточном активировании воска вязкость готового материала значительно нарастает во времени, что может привести к невозможности его нанесения стандартным оборудованием.

Наиболее стабильные во времени значения вязкости и седиментационная устойчивость наблюдается при использовании активированной пасты полиамидного воска. Его необходимо вводить при небольших оборотах фрезы (окружная скорость 4-5 м/сек) до полной гомогенизации.

Таблица 1 - Показатели материалов с различными реологическими добавками

Загуститель/Параметр	2 % Бентонит	1 % Аэро-сил	1 % акри- лового загустителя	1,5 % сме- си аэро- силов	Сухой поли- амидный воск	Паста поли- амидного воска	Паста поли- амида + ГКМ
Вязкость через 1 ч после изготовления	3700/170 0	3600/1600	7600/2900	14200/4000	17000/4300	10600/2640	37600/6280
Вязкость после изго- товления 24 ч	4500/190 0	3800/1680	8000/3100	14200/4000	18500/4800	21800/4600	41000/8800
Вязкость через 7 дней	4700/200 0	3900/1700	8000/3100	14700/3780	20000/5320	24400/6000	44000/9000
Вязкость через 30 дней	5000/206 0	4800/1790	8200/3140	15000/3820	25800/6100	26400/6500	43600/9000
Жизнеспособность: П/Ф	4700/200 0	3900/1700	8000/3100	14700/3780	20000/5320	24400/6000	44000/9000
30 минут	3600/139 0	8100/2280	9200/3270	15300/4200	21200/5680	25200/6080	34000/6600
2 часа	1900/170 0	8900/2900	13400/4650	22400/6500	31200/10000	34200/10000	42600/9820
5 часов	7800/670 0	13200/6570	21400/6250	28000/11000	44400/9400	47400/10420	64200/14520
300 мкм мокрого слоя, выдерживает	нет	нет	нет	+	+	+	+(400мкм)
Вязкость 48 часов выдержки при +60°C	4700/200 0	4600/1770	6000/2800	14700/3780	85000/--	28400/6600	40600/8800
Вязкость 7 дней вы- держки при +60°C	4700/200 0	4600/1790	6000/2800	14700/3780	100000/--	28400/6600	40600/8800
Оседание (20°C), мм	0	0	10	5	0	0	0
Оседание (60°C), мм	0	1	30	10	7	0	0
10% водный раствор серной кислоты	Вздутия	+	+	+	+	+	+
10% водный раствор гидроксида натрия	Вздутия	+	+	+	+	+	+
Соляной туман	Вздутия	+	+	+	+	+	+

+ выдерживает испытания

При слишком высоких усилиях сдвига происходит разрыв волокон воска, что приводит к уменьшению вязкости.

Активированная паста обладает следующим преимуществом - рост вязкости происходит в течение 24-48 часов (приблизительно в 2-2.5 раза) и дальнейшего роста не наблюдается (выдержка 30 дней при 60°C).

Для увеличения нестекающего слоя можно использовать жидкую добавку - модифицированное касторовое масло в количестве до 1 %. При совместном их использовании можно достигнуть высокой вязкости и тиксотропного эффекта. Такое сочетание загустителей очень технологично – удобная дози-

ровка, позволяет удалить пузыри из материала (при начальной низкой вязкости замеса) перед добавлением загустителей, после добавления происходит быстрое активирование и обеспечивается стабильная вязкость во времени.

Литература

1. Брок Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам, Т. Брок, М. Пэйн Медиа 2007 г. - 548 с
2. Зиганшина М.Р., Конов Ф.А., Вахин А.В. Влияние отвердителей на антикоррозионные свойства эпоксидных покрытий Вестник КГТУ, 2013, выпуск №11, С.228-230.
3. Мошинский, Л. Эпоксидные смолы и отвердители / Л. Мошинский. – Тель-Авив: Издательство «Аркадия пресс Лтд», 1995. – 360 с.

© М. Р. Зиганшина - к.х.н., доц. каф. химической технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий КНИТУ, tauyazig@gmail.com; Ф. А. Конов – асп. той же кафедры; А. В. Вахин - к.х.н., доц. той же кафедры, vahin-a_v@mail.ru.