

УДК 667.637.4

ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦИНКНАПОЛНЕННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

А. В. Павлов¹, Е. А. Милорадова¹, И. В. Гарустович², к.х.н. О. Н. Шишилов², к.х.н. В. Е. Субботин², А. Ю. Щепетова², Т. В. Яковенко²

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9
²ООО «ОЗ-Инновация», 143026, Москва, Территория Инновационного центра Сколково, ул. Нобеля, д.1
 E-mail: alexanderpavlov2013@mail.ru

ВВЕДЕНИЕ

Коррозия является наиболее опасным видом разрушения всех видов изделий, изготовленных из различных металлов и их сплавов. При ее воздействии наносится существенный экономический ущерб: он обусловлен как невозвратными потерями металла, так и затратами на замену и ремонт оборудования и металлических конструкций. Например, в США такие затраты составляют около 80 млрд долларов ежегодно [1]. В современном материаловедении существенные усилия сконцентрированы на защите от коррозии, при этом методы такой защиты могут различаться в зависимости от характера защищаемого материала, типа изделия, условий эксплуатации и т. п.

Одним из наиболее широко распространенных методов защиты от коррозии являются антикоррозионные лакокрасочные покрытия, а среди них своей высокой эффективностью и долговечностью выделяются цинкнаполненные (цинксодержащие), или протекторные, грунтовки [2, 3], которые наносят методом распыления (преимущественно безвоздушного). Известны также катафорезные цинк-полимерные лакокрасочные покрытия [4–6]. На основании проведенных исследований [7, 8] был сделан вывод: защита от коррозии с помощью цинкнаполненных покрытий основана на двух основных механизмах, которые последовательно реализуются во времени:

Первый, преимущественно протекторный, когда несмотря на наличие пор, коррозия стальной подложки не происходит за счет работы микрогальванопар металл-пигмент–металл-основа, в которых частицы металла-пигмента (цинка), входящего в состав покрытия, выступают в качестве анода, растворяясь вместо металла-основы.

Второй, преимущественно изолирующий, когда поверхностные слои покрытия уплотняются продуктами коррозии цинка, что приводит к диффузионным ограничениям подвода коррозионно-активных веществ к защищаемому металлу.

Второй механизм реализуется в течение времени, намного превышающего период реализации первого.

Цинкпротекторные грунтовки могут изготавливаться на основе различных связующих, однако наиболее

распространены двухкомпонентные композиции холодного отверждения на основе эпоксидных олигомеров. Как и другие покрытия на основе эпоксидных лакокрасочных материалов, они характеризуются относительно высокими адгезионными и физико-механическими свойствами. К достоинствам эпоксидных цинкнаполненных грунтовок можно отнести низкую склонность покрытий к растрескиванию и, как правило, хорошую совместимость с перекрывающими слоями. Однако вследствие высокого содержания цинка в отвержденном покрытии (оно необходимо для обеспечения хороших показателей долговечности металла-основы и, согласно требованиям ИСО 12944, составляет не менее 80% мас.) физико-механические свойства последнего не всегда сравнимы со свойствами покрытий на основе эпоксидных олигомеров, имеющих меньшее наполнение. В качестве ключевых физико-механических свойств, которые оцениваются для покрытия, могут рассматриваться адгезионно-когезионная прочность системы подложка–покрытие (метод нормального отрыва, ГОСТ 32299-2013/ISO 4624:2002; метод решетчатых надрезов, ГОСТ 31149-2014/ISO 2409:2013), прочность при ударе (ГОСТ 53007-2008/ISO 6272-1:2002), прочность при растяжении по Эриксену (ГОСТ 29309-92/ISO 1520:2006), твердость по Бухгольцу (ГОСТ 22233-2001/ISO 2815:2003).

Помимо физико-механических свойств готового покрытия в технологическом процессе нанесения цинкнаполненной грунтовки существенную роль играет время формирования покрытия, так называемое время сушки (ГОСТ 19007-73/ISO 9117/ASTM D 1640).

Согласно ГОСТ 19007-73, могут быть выделены 7 степеней высыхания покрытия, из них наибольший интерес представляют 1-я, 3–4-я и 6–7-я степени.

1-я степень характеризует время высыхания покрытия до состояния, когда легкие частицы, контактирующие с поверхностью, не прилипают к ней. Таким образом, если достигнута 1-я степень высыхания покрытия, то в непосредственной близости от окрашенного изделия уже могут проводиться работы, связанные с образованием пыли, аэрозолей и т.д. (например, пескоструйные работы). Достижение 3-й или 4-й степени высыхания (определяется экспериментально)

позволяет проводить замеры толщины покрытия стандартными средствами (магнитный или вихретоковый толщиномер), а также допускает нанесение следующего слоя покрытия. Наконец по достижении 6-й или 7-й степени высыхания (определяется экспериментально) по поверхности окрашенного изделия могут перемещаться люди и/или его можно перемещать при помощи мягких строп (кантовка). Очевидно, высокотехнологичными могут считаться лишь те материалы, для которых время достижения всех степеней высыхания минимально (однако при сохранении времени жизнеспособности двухкомпонентной системы — см. ГОСТ 27271-2014/ISO 9514:2005).

Анализируя используемые промышленностью цинкнаполненные эпоксидные грунтовки, мы отметили, что композиции иностранного производства (преимущественно из Европы и США) демонстрировали высокие физико-механические свойства готового покрытия в сочетании с высокой технологичностью исходных материалов, в то время как композиции российского производства, совсем или незначительно уступая в части физико-механических свойств, зачастую существенно проигрывали им по технологичности. Принимая во внимание объективную потребность в импортозамещении продукции химической промышленности (и лакокрасочной промышленности как важной ее составляющей), сотрудниками ООО «ОЗ-Инновация» при участии РХТУ им. Д. И. Менделеева были изучены возможности повышения технологических и физико-механических свойств цинкнаполненных лакокрасочных композиций, традиционно используемых российской промышленностью.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прежде всего были определены актуальные физико-механические свойства готовых покрытий и технологические свойства (время высыхания) двух материалов иностранного производства (материалы 1 и 2) и материала, изготовленного по одной из рецептур, традиционно используемых в российском производстве (3). Все материалы двухкомпонентные, основу отечественной композиции составляют суспензия порошка металлического цинка (цинковая пыль), микротальк, органобентонит и реологические добавки в растворе смол Epikote 862 (низковязкая эпоксидная смола на основе бисфенола F), Araldyte GY 250 (средневязкая эпоксидная смола на основе бисфенола А) в органических растворителях. Отвердитель отечественной композиции представляет собой раствор полиамидного аддукта эпоксидной смолы Epikote 1001-X-75 (75%-ный раствор твердой эпоксидной смолы на основе бисфенола А) в ксилоле. Характеристики готовых покрытий определяли после

полного отверждения в течение 7 суток при температуре $(20 \pm 0,2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности $(65 \pm 3)\%$ (отверждение вели в камере холода-тепла-влаги КХТВ-0,08). Все измерения выполняли согласно соответствующим ГОСТам (см. введение). При измерении адгезионно-когезионной прочности системы подложка-покрытие в качестве подложки использовали металлические пластины $150 \times 70 \times 3$ мм из стали марки 08кп, подготовку поверхности выполняли посредством обезжиривания и абразивоструйной очистки до степени Sa2,5 по ISO 8501-1 с последующим обеспыливанием, шероховатость поверхности составила 40–60 мкм. Результаты измерений приведены в *таблице 1*.

Исходя из результатов *таблицы 1*, можно сделать вывод, что стандартная отечественная композиция не уступает (или превосходит) зарубежные аналоги по прочности при прямом ударе, а также по твердости при вдавливании по Бухгольцу. В то же время покрытие на основе отечественной композиции характеризуется сниженной прочностью при растяжении по Эриксену. С точки зрения технологичности, очевидно, требуется сократить время высыхания. Также есть потенциал для повышения адгезионно-когезионной прочности в системе металл-покрытие.

Оптимизация времени высыхания покрытия

Для уменьшения времени высыхания лакокрасочного покрытия в отвердителе отечественной композиции частично заменяли полиамидный аддукт отвердителями на базе оснований Манниха: EPIKURE 197 — содержит полимерный продукт взаимодействия 1,3-бис(аминометил)бензола с формальдегидом и бисфенолом-А, а также сам 1,3-бис(аминометил)бензол, 2-метил-1,5-пентандиамин и 4-трет-бутилфенол и АФ-2 — смесь олигомеров, полученных взаимодействием фенола, этилендиамина и формальдегида. В сочетании с другими отвердителями основания Манниха могут давать высокую реактивность при относительно низкой вязкости системы и тем самым ускорять процесс отверждения покрытия. Соотношение основание Манниха и исходного отвердителя (по массе) составляло 1:9, 2:8, 3:7 и 4:6. Результаты приведены в *таблице 2*.

Как и стоило ожидать, с увеличением количества основания Манниха время высыхания уменьшается для всех степеней вплоть до добавки в 40% мас. Однако видно, что основное уменьшение приходится на диапазон до 20% мас., после чего существенного ускорения сушки не наблюдается. При этом при содержании основания Манниха в 40% мас. время жизнеспособности композиции сокращается менее чем до 20 минут при температуре $(20 \pm 0,2)^\circ\text{C}$, но это неприемлемо с технологической точки зрения. Таким образом, в качестве оптимальной

Таблица 1. Физико-механические характеристики цинкнаполненных покрытий и технологические свойства исходных композиций.

№ п/п	Адгезия методом решетчатых надрезов, балл	Адгезия методом отрыва, МПа	Прочность при растяжении по Эриксену, мм	Прочность при прямом ударе, см	Твердость при вдавливании по Бухгольцу, мм	Время высыхания по ГОСТ 19007-73 (7-я степень; толщина мокрого слоя 100–110 мкм), ч
1	0	5	1,5	30	1,1	2
2	0	16	1,4	15	0,8	1,33
3	1	10	0,5	30	0,8	4,5

можно рассматривать добавку основания Манниха в 20% мас. Сопоставляя ускорение сушки при добавке EPIKURE 197 и АФ-2, можно отметить, что АФ-2 несколько более эффективен при всех значениях времени сушки, однако нужно иметь в виду, что в отличие от АФ-2, EPIKURE 197 не является «чистым» основанием Манниха, а содержит также диамины и алкильное производное фенола, в отличие от АФ-2, который содержит сам фенол. В наименьшей мере обе добавки влияют на время достижения 1-й степени высыхания, что вполне объяснимо, принимая во внимание тот факт, что на начальных стадиях сушка материала носит преимущественно физический характер и существенно лимитирована скоростью испарения растворителей из мокрого слоя.

Оптимизация физико-механических свойств покрытия. Использование наноразмерного оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Введение минеральных волокон микро- и наноразмеров в состав полимерных матриц зачастую существенно повышает физико-механические свойства композиционных материалов, включая прочность, твердость и упругость (эластичность). Нами были изучены возможности изменения физико-механических свойств цинкнаполненных грунтовок посредством введения добавок нановолокон оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Волокна вводили в эпоксидную смолу Epikote 862 в количестве 10, 15 и 20% мас. Количество модифицированной смолы пересчитывали таким образом, чтобы содержание чистой смолы в композиции соответствовало исходному. С учетом содержания смолы в грунтовке содержание волокон в композиции составило 0,2, 0,3 и 0,4% мас., а в конечном покрытии — 0,16, 0,24 и 0,32% мас. соответственно. Физико-механические свойства полученных покрытий приведены в *таблице 3*.

Полученные результаты показывают, что введение даже весьма значительных количеств нановолокон не

позволяет повысить адгезионно-когезионную прочность системы металл–покрытие или прочность при ударных нагрузках. Некоторое увеличение прочности при растяжении по Эриксену и твердости по Бухгольцу наблюдается при концентрации волокон в готовом покрытии 0,24% масс. и 0,16% масс., соответственно. В целом, низкий эффект от введения нанодисперсных минеральных волокон, по всей видимости, объясняется высоким исходным наполнением материала (сама полимерная матрица составляет не более 10% готового покрытия), причем основная часть наполнения приходится на мелкодисперсный (средний размер частиц — 4–5 мкм) порошок металла. Свойства такого материала нельзя значительно откорректировать добавками с содержанием до 0,5% мас. (относительно готового покрытия).

Оптимизация физико-механических свойств покрытия. Использование промоторов адгезии на основе силанов

Силаны традиционно применяются в качестве промоторов адгезии лакокрасочных покрытий. Так, алкоксисиланы способны к взаимодействию с гидроксильными группами на поверхности металла с образованием прочных химических связей Si–O–M. Если один из заместителей при атоме кремния содержит группы, способные к химическому взаимодействию со связующим, то эффект повышения адгезии оказывается весьма существенным даже при небольших (<0,5% мас.) добавках промотора.

Для эпоксидных систем фирма Evonik выпускает добавки на основе алкоксисиланов под маркой Dynasylan. В нашей работе были опробованы продукты Dynasylan 1122 и Dynasylan 1124, представляющие собой бис(триэтоксисиллилпропил)амин и бис(триметоксисиллилпропил)амин соответственно. Добавки вводили в отечественную цинкнаполненную композицию в количествах 0,15 и 0,30% мас. относительно исходного состава, что

Таблица 2. Влияние добавки основания Манниха на время высыхания покрытия по ГОСТ 19007-73 на основе отечественной композиции (толщина мокрого слоя — 100–110 мкм)

Время высыхания до степени	1, мин	4, мин	7, мин
Исходный отвердитель	42	165	270
EPIKURE 197 (1:9)	30	145	230
EPIKURE 197 (2:8)	26	133	205
EPIKURE 197 (3:7)	24	115	200
EPIKURE 197 (4:6)	21	110	190
АФ-2 (1:9)	38	120	210
АФ-2 (2:8)	35	93	155
АФ-2 (3:7)	30	90	140
АФ-2 (4:6)	30	55	130

Таблица 3. Влияние добавки нановолокон оксида алюминия в смолу Epikote 862 на физико-механические свойства получаемых покрытий

Композиция	Адгезия методом решетчатых надрезов, балл	Прочность при растяжении по Эриксену, мм	Прочность при ударе, см	Твердость вдавливанием по Бухгольцу, мм
Исходная	3	0,5	30	0,8
10%	3	0,6	30	1,3
15%	3	0,8	30	1
20%	3	0,6	30	0,9

соответствует 0,12 и 0,24% мас. Физико-механические свойства полученных покрытий приведены в *таблице 4*.

Полученные данные наглядно демонстрируют, что в случае цинкнаполненной грунтовки на основе смеси эпоксидных смол — производных бисфенола А и бисфенола F оба соединения являются эффективными промоторами адгезии, в частности они существенно повышают наблюдаемую адгезионную прочность, определяемую по методу решетчатых надрезов. Кроме того, обе добавки значительно повышают прочность покрытия при растяжении и прямом ударе, а также ощутимо увеличивают твердость. Для Dynasylan 1122 перечисленные эффекты выражены более ярко, при этом оптимальная концентрация добавки в композиции составляет 0,15% мас.

С учетом того, что добавки Dynasylan фактически представляют собой вторичные амины, можно было ожидать их влияния на скорость отверждения композиции. И данное предположение подтвердилось при определении времени достижения покрытием 7-й степени высыхания (*табл. 5*).

Итак, обе добавки ускоряют отверждение композиции, причем ускорение составляет до 26% относительно исходной композиции, при этом различие между композициями с содержанием добавок 0,15% и 0,30% мас. невелико. Кроме того, не наблюдается существенных отличий с точки зрения ускорения отверждения между двумя различными добавками. Последнее, по всей видимости, объясняется тем, что вторичные амины Dynasylan 1122 и Dynasylan 1124 отличаются алкоксильными группами, расположенными в заместителе, отделенном от атома азота тремя метиленовыми группами. Очевидно, что влияние этих алкоксильных групп на свойства атома азота фактически полностью нивелировано. В то же время характер алкоксильной группы является определяющим в реакциях с участием силильной группы, которые обуславливают эффективность добавок в качестве промоторов адгезии и модификаторов физико-механических свойств покрытий, что демонстрируют результаты, приведенные в *таблице 4*. С учетом вышеизложенного можно говорить о добавке Dynasylan 1122 в количестве до 0,2% мас. как об оптимальной для рассмотренной композиции.

ВЫВОДЫ

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что традиционно используемые российской лакокрасочной промышленностью композиции цинкнаполненных эпоксидных грунтовок могут быть существенно улучшены с точки зрения технологических свойств

Таблица 5. Время достижения 7-й степени высыхания с добавлением Dynasylan.

Материал	Время, мин
Исходная композиция	270
+ DS 1122 (0,15%)	225
+ DS 1122 (0,30%)	200
+ DS 1124 (0,15%)	220
+ DS 1124 (0,30%)	210

исходного материала и физико-механических свойств готового покрытия путем сравнительно простых модификаций. Так, время высыхания (отверждения) может быть существенно сокращено при замене части обычного отвердителя на основание Манниха российского (отвердитель АФ-2) или зарубежного производства (EPIKURE 197). Введение 20–40% мас. позволяет сбалансировать время высыхания и время жизнеспособности материала. Адгезия покрытия к металлическим поверхностям, а также твердость и прочность при прямом ударе и при растяжении по Эриксену могут быть ощутимо повышены при добавлении аminosиланов Dynasylan (1122, 1124) в количестве до 0,2% мас.: прочность при ударе возрастает в 1,7 раз, прочность при растяжении увеличивается в 2,6 раз, адгезия методом отрыва — в 1,4 раза. Также наблюдается некоторое ускорение отверждения покрытий — время достижения 7-й степени высыхания сокращается на 26%. Добавки нанодисперсных минеральных волокон в количествах до 0,5% мас., напротив, ощутимо не меняют свойств материала и покрытия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дринберг А. С., Ицко Э. Ф., Калинин Т. В. Антикоррозионные грунтовки. — 2-е изд. испр. — М.: Пэйнт-Медиа, 2008. — 168 с.
- Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И., Жигалова К. А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. — М.: Химия, 1987. — 222 с.
- Ануфриев Н. Г. Применение современных цинкнаполненных грунтовок для защиты металлоконструкций от коррозии // Коррозия: материалы для защиты. — 2003. — № 2. — С. 29–31.
- Павлов А. В., Квасников М. Ю., Уткина И. Ф., Лукашина К. В. Цинк-полимерные покрытия, получаемые одновременным электроосаждением на катоде аминами-содержащего полиэлектролита и электролитическим восстановлением цинка // Химическая промышленность сегодня. — 2015. — № 2. — С. 18–23.
- Павлов А. В., Квасников М. Ю., Уткина И. Ф., Милюткина Ю. В., Меркулова А. С., Пожарицкая А. В., Королев Ю. М. Структура и свойства цинк-полимерных покрытий, получаемых одновременным электроосаждением на катоде аминсодержащего полиэлектролита и цинка // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2016. — № 1–2. — С. 68–71.
- Павлов А. В., Квасников М. Ю., Баранов Н. О., Зеленская А. Д., Баталов Р. С. Лакокрасочный материал для катодного электроосаждения на основе полиэлектrolитного пленкообразователя и ацетата цинка // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2017. — № 1–2. — С. 48–50.
- Feliu S., Barajas R., Baslidas J.M., Morcollo M. Mechanism of cathodic protection of zinc rich paints by electrochemical impedance spectroscopy: I. Galvanic stage // J. Coating Technology. — 1989. — Vol. 61, N 775. — P. 63–69.
- Feliu S., Barajas R., Baslidas J.M., Morcollo M. Mechanism of cathodic protection of zinc rich paints by electrochemical impedance spectroscopy: II. Barrier stage // J. Coating Technology. — 1989. — Vol. 61, N 775. — P. 71–75.

Таблица 4. Физико-механические свойства цинкнаполненного покрытия на базе отечественной композиции при введении добавок Dynasylan (DS)

Материал	Адгезия методом решетчатых надрезов, балл	Адгезия методом отрыва, МПа	Прочность при растяжении по Эриксену, мм	Прочность при прямом ударе, см	Твердость вдавливанием по Бухгольцу, мм
Исходная композиция	3	10	0,5	30	0,8
+ DS 1122 (0,15%)	0	14	1,3	50	1,3
+ DS 1122 (0,30%)	0	12	1,2	40	1,4
+ DS 1124 (0,15%)	0	10	1	50	1
+ DS 1124 (0,30%)	0	12	0,9	45	1,2