

УДК 667

А. Л. Шутова, кандидат технических наук, старший преподаватель (БГТУ);

А. И. Глоба, кандидат химических наук, старший преподаватель (БГТУ);

Н. Р. Прокопчук, член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой (БГТУ); **Е. И. Винглинская**, аспирант (БГТУ);

А. Л. Глебова, студентка (БГТУ); **Е. И. Хованская**, студентка (БГТУ)

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ ПИГМЕНТОВ В АЛКИДНЫХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ГРУНТОВКАХ

Статья посвящена оценке возможности применения новых синтезированных соединений в качестве антикоррозионных пигментов в алкидных грунтовках естественной сушки. Исследованы технико-физические свойства новых пигментов на основе соединений переходных металлов разной природы (оксиды, фосфаты, карбиды, комплексные соединения) и фосфорсодержащих пигментов, разработаны рецептуры грунтовок на их основе, исследованы физико-механические и защитные свойства покрытий. Установлена зависимость антикоррозионных свойств синтезированных пигментов и грунтовочных составов и покрытий на их основе от химической природы.

Article is devoted to valuation the possibility of using new synthesized compounds as anticorrosive pigments in natural drying alkyd primers. Technical and physical properties of new pigments based on transition metal compounds of different nature (oxides, phosphates, carbides, complex compounds) and phosphorus-containing pigments was investigated; new recipes of primers was designed, physical, mechanical and protective properties of coatings was investigated. Dependence of the anticorrosive properties of the synthesized pigments, primers and coatings was established from their chemical nature.

Введение. Проблема защиты металлических поверхностей от коррозии при их длительном хранении и эксплуатации является актуальной. В настоящее время перспективным направлением исследований в лакокрасочной промышленности является расширение ассортимента, снижение себестоимости и повышение качества защитных покрытий путем применения новых видов пигментов на основе недефицитных материалов.

В связи с этим целью данного исследования являлась оценка возможности применения новых синтезированных в БГТУ соединений в качестве антикоррозионных пигментов в алкидных грунтовках как в комплексе с промышленными пигментами и наполнителями, так и самостоятельно.

Основная часть. Для решения поставленной задачи изучены технико-физические свойства (маслоемкость, содержание водорастворимых веществ, рН водной вытяжки) синтезированных соединений различного состава (табл. 1). Каждому пигменту присвоен соответствующий номер для упрощения интерпретации полученных результатов.

На основе базовых рецептур [1] изготовлены грунтовочные составы, в которых промышленные антикоррозионные пигменты заменены на новые синтезированные соединения. В качестве пленкообразователя использовали алкидно-стирольный олигомер «Хим-Алкид 40/60» (ТУ У 24.1-13395997-014:2006), представляющий раствор в ксилоле глифталевого алкида средней жирности, модифицированного касторовым маслом и стиролом. Пигментная часть базовых грунтовок содержала 15% об. красного

железооксидного пигмента, 40% об. микроталька, 22,5% об. микробарита и 22,5% об. цинковых белил или тетраоксихромата цинка. Действие пигментов № 1–7 исследовали на базовых составах, в которых в качестве антикоррозионного пигмента использовали цинковые белила, а пигменты № 8–20 добавляли вместо тетраоксихромата цинка. Количество нового пигмента рассчитывали исходя из величины его маслоемкости для фиксирования степени пигментирования лакокрасочного состава $Q = 0,7–0,8$. Соответственно, ухудшение или улучшение защитных свойств грунтовочных покрытий в новом составе по сравнению с базовой грунтовкой будет связано только с действием исследуемого пигмента.

Пигментированные композиции получали диспергированием на лабораторном диссольтере DISPERMAT@CA с использованием циркониевого бисера до степени перетира не более 35 мкм (ГОСТ 6589) со скоростью вращения мешалки 3800–4000 об/мин. Покрытие получали методом пневмораспыления на металлических и стеклянных подложках.

Формирование покрытий осуществляли в естественных условиях, фиксируя время высыхания до степени 3 (ГОСТ 19007). Через 2 сут после нанесения определяли укрывистость (ГОСТ 8784), физико-механические свойства покрытий (твердость по маятниковому прибору типа ТМЛ маятник А (ГОСТ 5233), прочность при ударе (ГОСТ 4765), адгезия методом решетчатых надрезов (ГОСТ 15140), эластичность при изгибе (ГОСТ 6806)), через 10 сут – стойкость к статическому воздействию агрессивных сред по ГОСТ 9.403 (табл. 2).

Технико-физические свойства исследуемых пигментов

Номер пигмента	Пигмент на основе	Маслоемкость, г/100 г	Содержание водорастворимых веществ, %	pH
1	Фосфат железа	34,9	2,66	9,6
2	Фосфат хрома	24,5	0,35	9,6
3	$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	19,5	0,63	11,3
4	$\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$	23,1	1,76	11,3
5	Фторapatит	31,0	2,45	12,2
6	Преципитат	29,3	0,37	12,3
7	Гальванический шлак ОАО «Атлант»	29,5	4,93	11,8
8	Соли переходных металлов	30,3	1,20	6,6
9	Оксиды переходных металлов	27,9	2,69	6,5
10	Карбиды переходных металлов	8,5	0,00	7,4
11	Фосфат цинка и оксид цинка (40 : 60)	12,4	0,75	7,2
12	Фосфат железа и оксид цинка (40 : 60)	21,7	1,12	6,9
13	Фосфат никеля и оксид цинка (40 : 60)	27,2	0,10	7,3
14	Фосфат никеля и оксид цинка (60 : 40)	36,8	0,03	7,5
15	Фосфат никеля и оксид цинка (80 : 20)	33,0	0,75	7,1
16	Фосфат никеля, оксиды хрома и цинка (50 : 33 : 17)	33,5	3,25	6,5
17	Фосфат кобальта и оксид цинка (40 : 60)	19,8	1,5	7,6
18	Фосфат марганца и оксид цинка (40 : 60)	15,0	0,7	7,5
19	Фосфат хрома и оксид цинка (40 : 60)	18,9	0,9	6,7
20	Фосфат меди и оксид цинка (40 : 60)	9,7	3,2	7,1

Изучение технико-физических свойств синтезированных пигментов. Маслоемкость первого рода косвенно характеризует удельную поверхность пигмента (метр квадратный на грамм) и его дисперсность, которые в свою очередь вместе с химическими свойствами поверхности пигмента определяют количество компонентов связующего, закрепляемое на нем, оказывая влияние на плотность упаковки частиц в покрытии [2–7]. Поэтому данный показатель является ключевым для расчета рецептур грунтовок при исследовании антикоррозионных свойств новых пигментов.

Маслоемкость исследуемых пигментов преимущественно находится в пределах 20–35 г/100 г, что характерно для большинства пигментов, применяемых в лакокрасочной промышленности. Наименьшей маслоемкостью характеризуется пигмент на основе карбидов переходных металлов, использование которого позволит повысить наполнение лакокрасочных покрытий.

Низкое содержание в пигменте водорастворимых веществ – обязательное условие для сохранения барьерных свойств лакокрасочных покрытий и их защитных функций. Но для антикоррозионных пигментов допускается применение соединений и с более высокими значениями этого показателя, если это положительно влияет на защитные свойства покрытий.

Большинство исследуемых пигментов содержат менее 2% водорастворимых веществ, но только по этому показателю дать оценку защитным свойствам пигментов невозможно.

Эффективность защитного действия грунтовочных покрытий определяется их адгезионно-когезионными, диффузионными и электрохимическими свойствами, на которые оказывают влияние все компоненты лакокрасочного материала, в том числе пигменты и наполнители [5].

Смещен в щелочную сторону pH водных вытяжек пигментов № 1–7, следовательно, они потенциально могут проявлять защитное действие, аналогичное цинковым белилам, основанное на способности поддерживать щелочной pH на границе покрытие – подложка.

Такие пигменты называют активными, и их действие зависит от химической реакции, протекающей в области соприкосновения подложки, пигмента и пленкообразователя или между пигментом и ионами, проникающими в пленку. Окислительно-восстановительные реакции приводят к образованию защитных соединений (оксидов или гидроксидов, которые могут содержать катионы пигмента), омыление пленкообразователя или нейтрализация кислых продуктов разложения – к повышению pH покрытия [8]. У водных вытяжек пигментов № 8–20 pH нейтральный.

Таблица 2

Свойства разработанных грунтовочных композиций и покрытий на их основе

Номер пигмента	Укрывистость, г/м ²	Физико-механические свойства			Стойкость покрытия при (20 ± 2)°С к статическому воздействию, сут					
		Прочность при ударе, см	Твердость по ТМЛ (А), отн. ед.	Эластичность при изгибе, мм	вода		0,5%-ный р-р HCl		3%-ный р-р NaCl	
					Количество слоев покрытия					
					1	2	1	2	1	2
1	26,4	100	0,36	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
2	35,8	100	0,37	1	1	1	<1	<1	<1	<1
3	28,2	100	0,38	1	16	16	<1	<1	<1	<1
4	19,7	100	0,33	1	16	16	14	1	<1	1
5	26,2	100	0,37	1	28	8	1	1	1	2
6	69,2	100	0,26	1	1	1	1	1	1	1
7	20,2	100	0,33	1	7	2	2	1	2	1
8	26,5	100	0,34	1	<1	3	<1	<1	<1	3
9	23,4	100	0,34	1	>30	>30	0	0	<1	3
10	30,2	100	0,24	1	2	<1	<1	<1	<1	<1
11	29,8	100	0,30	1	5	21	1	6	1	7
12	35,5	100	0,38	1	2	2	4	4	2	2
13	23,5	100	0,34	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
14	31,7	90	0,35	1	4	15	<1	<1	<1	<1
15	16,3	100	0,36	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
16	36,0	85	0,30	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
17	19,3	100	0,35	1	1	2	1	2	1	3
18	23,5	100	0,39	1	2	3	1	2	2	3
19	22,4	100	0,33	1	1	3	1	2	2	2
20	21,1	100	0,38	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

Изучение свойств грунтовок и покрытий на их основе. Укрывистость разработанных грунтовок зависит от состава пигментной части, т. е. оказывает влияние и кроющая способность используемого антикоррозионного пигмента.

Все исследуемые покрытия характеризуются высокими физико-механическими свойствами. Адгезия к стали (по 4-балльной шкале) и эластичность покрытий при изгибе характеризуются наивысшими значениями показателей. Прочность покрытий при ударе значительно больше 50 см. Твердость практически всех покрытий больше 0,3 отн. ед. – это очень хороший показатель для алкидных грунтовок естественной сушки (табл. 2). Исключения составляют покрытия грунтовочных составов с использованием пигментов на основе преципитата и карбидов переходных металлов, причем в последнем случае снижение твердости связано с низкой маслоскостью синтезированного соединения, что привело к очень высокой степени наполнения в покрытии (в результате предложенной методики расчета рецептур).

Так как в каждой грунтовочной композиции изменяли только антикоррозионный пигмент, а степень пигментирования, количество и природа катализаторов отверждения были постоянными,

то можно сделать вывод о том, что качественный состав пигментной части (т. е. природа антикоррозионного пигмента) не оказывает существенного влияния на физико-механические свойства покрытий, которые в данном случае определяются природой пленкообразователя и подобранным комплексом сиккативов.

Высокой водостойкостью характеризуются покрытия на основе многих исследуемых антикоррозионных пигментов (№ 3, 4, 5, 7, 9, 11, 14, 18).

Использование соединения NiO · Al₂O₃ · P₂O₅ и пигмента на основе фосфата железа (или цинка) и оксида цинка (40 : 60) позволяет достичь и хороших показателей по кислотостойкости. Вероятно, в составе антикоррозионных грунтовок пигменты проявляют ингибирующее действие, основанное на способности реагировать с кислотными стимуляторами коррозии и поддерживать в покрытии щелочной pH, тем самым расширяют область пассивного состояния железа, что приводит к увеличению противокоррозионного действия покрытий.

Улучшение защитных свойств покрытий при увеличении толщины грунтовочного слоя (характерное для образца № 11 и 14) обусловлено увеличением длины пути (барьера)

агрессивных агентов к границе раздела покрытие – подложка.

Для некоторых композиций отмечено снижение защитных свойств покрытий при увеличении толщины, что может быть связано с недоотверждением пленкообразователя в объеме покрытия, в результате неполного протекания окислительной полимеризации из-за плохого доступа кислорода воздуха. Данный недостаток можно отрегулировать, изменив технологию получения покрытий – нанесение второго слоя осуществлять только после полного отверждения первого.

Грунтовка, в состав которой входит пигмент на основе фосфата и оксида цинка (40 : 60), позволяет получать покрытия с наиболее лучшим комплексом защитных свойств в двухслойном покрытии, т. е. обеспечивает одновременно защиту от статического воздействия воды, растворов соли и кислоты.

Невысокие защитные показатели грунтовок на основе пигментов № 1, 2, 6, 10, 13, 15, 16, 20, возможно, связаны с тем, что в их состав преимущественно входят фосфаты, которые проявляют защитное действие через некоторое время после контакта с агрессивной средой, поэтому их надо использовать в комплексе с антикоррозионными пигментами, проявляющими защитное действие в начальный момент эксплуатации покрытий.

Разработка рецептур ЛКМ на основе исследуемых пигментов. С целью оценки возможности использования новых синтезированных пигментов самостоятельно, без промышленных, важно оценить непосредственное их влияние на свойства грунтовочных композиций на основе алкидно-стирольного олигомера. Поэтому на следующем этапе исследований при расчете рецептур всю пигментную часть в базо-

вых рецептурах, состоящую из железоксидного красного, цинковых белил, finntalc M30, микробарита и тетраоксихромата цинка, заменяли на исследуемый пигмент. Расчеты рецептур грунтовочных композиций осуществляли аналогично [1] с учетом pH водной вытяжки пигментов и их маслосемкости. В табл. 3 представлены результаты исследований следующих пигментов:

1* – $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$;

2* – $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$;

3* – пигмент на основе фторapatита;

4* – пигмент на основе гальванического шлама ОАО «Атлант»;

5* – пигмент на основе фосфата кобальта и оксида цинка (40 : 60);

6* – пигмент на основе фосфата железа и оксида цинка (40 : 60).

В соответствии с технологией изготовления грунтовок диспергирование продолжали до степени перетира не более 35 мкм, но при изготовлении композиций на основе пигментов № 1*–4* этого размера частиц достичь не удалось даже при продолжительном диспергировании. Вероятно, это связано с тем, что размер первичных частиц этих пигментов значительно более 35 мкм, а в процессе диспергирования происходит разрушение только агломератов, а первичные частицы разрушить невозможно.

Также композиции грунтовок с пигментной частью № 1*–4* характеризуются очень плохой укрывистостью, определить ее инструментальным методом (при нанесении большого количества слоев) не удалось. Использование пигментов № 5* и 6* позволило определить укрывистость, но она значительно хуже по сравнению с композициями, в пигментной части которых содержался железоксидный красный пигмент (табл. 2).

Таблица 3

Физико-механические и защитные свойства лакокрасочных покрытий

Номер пигмента	Степень перетира, мкм, не более	Время высыхания до 3-й степени при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, мин	Укрывистость, г/м ²	Физико-механические свойства				Стойкость покрытия при $(20 \pm 0,2)^\circ\text{C}$ к статическому воздействию, сут					
				Адгезия, балл	Прочность при ударе, см	Твердость, отн. ед.	Эластичность при изгибе, мм	вода		0,5%-ный р-р HCl		3%-ный р-р NaCl	
								1	2	1	2	1	2
										Количество слоев покрытия			
1*	70	20	–	1	60	0,26	1	3	3	2	4 ^с	1	1
2*	50	30	–	1	60	0,25	1	2	3	1	1	1	1
3*	50	25	–	2	10	0,27	2	2 ^с	2 ^с	<1	<1	2	2
4*	40	30	–	1	60	0,22	1	1	1	2	2	1	1
5*	35	25	170,1	1	10	0,25	1	<1	1	<1	1	<1	1
6*	35	20	51,1	1	40	0,29	1	2	2	1	2	2	2

Примечание: Кавычкой «^с» обозначают побеление покрытия; знаком минус «–» помечают, когда грунтовочные составы не укрывают окрашиваемую поверхность.

В связи с тем что разработанные композиции характеризуются плохой укрывистостью, физико-механические характеристики определялись на покрытиях, толщина которых была значительно больше 20 мкм, т. е. наносили несколько слоев грунтовки до достижения укрывистости или приближения к этому состоянию.

Так как толщина исследуемых покрытий значительная, то это сразу отразилось на физико-механических свойствах, все они значительно ниже, чем свойства, представленные в табл. 2, особенно прочность покрытий при ударе и твердость.

Уменьшение твердости покрытий можно объяснить снижением скорости окислительной полимеризации в толстых покрытиях, что привело к снижению степени отверждения. Пониженная твердость и вероятность нахождения в покрытии остаточных растворителей привело к уменьшению ударной прочности (в месте удара образовывалось «смятие» покрытия).

Показатели свойств грунтовочных покрытий на основе только синтезированных пигментов без добавления промышленно выпускаемых пигментов и наполнителей (табл. 3) значительно ниже, чем представленные в табл. 2. В основном такое ухудшение защитных свойств вызвано большими значениями толщин покрытий (>100 мкм, при требуемых 20 мкм), что привело к их недоотверждению, как было сказано выше.

Использование в грунтовке только пигмента $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ и $\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ привело к снижению водостойкости более чем в 5 раз, но в то же время немного повысилась кислотостойкость особенно для покрытий на основе композиции № 1*. Повышение кислотостойкости этих покрытий можно объяснить высоким значением pH пигментов (11,3), входящих в состав грунтовочных композиций, и увеличением их количества.

Свойства покрытий на основе фосфата железа и оксида цинка (40 : 60) практически не изменились в сравнении с данными табл. 2. Это безусловно связано с его неплохой укрывистостью, меньшей толщиной покрытий и более высокой степенью отверждения.

Заключение. Таким образом, из всех исследуемых синтезированных пигментов только пигмент на основе фосфата железа и оксида цинка (40 : 60) может использоваться в ЛКМ

самостоятельно, без дополнительных промышленных пигментов и наполнителей, т. к. покрытия на его основе характеризуются хорошей укрывистостью, высокими физико-механическими и неплохими защитными свойствами. Но необходимо учесть и экономический фактор (стоимость), т. к. в грунтовках массовая доля пигментов довольно большая.

Остальные пигменты, несмотря на то, что позволяют достичь хороших свойств покрытий в смеси с другими пигментами и наполнителями, самостоятельно применять нельзя из-за резкого ухудшения свойств покрытий на их основе.

Литература

1. Оценка защитных свойств покрытий наполненных глифталевыми композиций электрохимическими методами / А. Л. Шутова [и др.] // Труды БГТУ. 2011. № 4: Химия, технология органич. в-в и биотехнология. С. 43–49.
2. Брок Т., Гротэклаус М., Мишке П. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. 2-е изд. М.: Пэйнт-Медиа, 2007. 548 с.
3. Эссен Б., Оггермюллер Б., Эссен Х. К вопросу о правильном наполнении // Лакокр. материалы и их прим. 2010. № 11. С. 15–20.
4. Rodriguez M. T., Garcia S. J. Influencia de la concentracion de pigmento en volumen en las propiedades de una imprimacion epoxi // Rev. met. 2005. P. 202–203.
5. Ridgway C. J., Gane P. A. Effect of latex and pigment volume concentrations on suspension and consolidated particle packing and coating strength // J. Pulp and Pap. Sci. 2007. Vol. 33, No. 2. P. 71–78.
6. Повышение защитной способности многослойных лакокрасочных покрытий путем регулирования степени наполнения слоев / А. В. Малинин [и др.] // Упр. Качеством в нефтегаз. комплексе. 2008. № 3. С. 52–54.
7. Дринберг А. С., Ицко Э. Ф., Калининская Т. В. Антикоррозионные грунтовки. СПб.: НИПРОИНС ЛКМ и П с ОП, 2006. 168 с.
8. Ермилов П. И., Индейкин Е. А., Толмачев И. А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы: учеб. пособие для вузов. Л.: Химия, 1987. 200 с.

Поступила 24.02.2014