

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 667.638.2:667.645.3

ШУТОВА
Анна Леонидовна

**АЛКИДНЫЕ ГРУНТОВКИ ЕСТЕСТВЕННОЙ СУШКИ
С УЛУЧШЕННЫМИ ЗАЩИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности 05.16.09 – Материаловедение (химическая промышленность)

Минск, 2011

Работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет»

Научный руководитель

Прокопчук Николай Романович, доктор химических наук, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, профессор, заведующий кафедрой технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты

Песенский Стенни Степанович, доктор технических наук, профессор, заведующий отделом технологии полимерных композиционных материалов и изделий Государственного научного учреждения «Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого Национальной академии наук Беларуси» (г. Гомель);

Кошевар Василий Дмитриевич, доктор химических наук, заведующий лабораторией химии лакокрасочных и вяжущих материалов Государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии»

Оппонирующая организация

Учреждение образования «Белорусский государственный университет транспорта»

Защита состоится 28.10.2011 г. в 11.00 ч на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» по адресу: 220006, г. Минск, ул. Спердлова, 13а, зал заседаний ученого совета, ауд. 340, корп. 4.
Тел. в (017) 226-14-32, факс в (017) 227-62-17
e-mail: roota@bstu.unibel.by

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан в _____ сентября 2011 г.

Ученый секретарь
совета по защите диссертаций
кандидат технических наук, доцент

Голубач О. Я.

ВВЕДЕНИЕ

С учетом постоянного роста цен на энергоресурсы все большее значение приобретает поиск путей снижения энергоемкости процессов получения лакокрасочных покрытий. Ассортимент отечественных лакокрасочных материалов (ЛКМ) естественного отверждения достаточно широк, но время, необходимое для формирования покрытий на их основе, может достигать нескольких суток. Поэтому на предприятиях Республики Беларусь широко используются импортные материалы естественной сушки, быстро формирующие покрытия (время высыхания – не более 30 мин), которые к тому же имеют высокие антикоррозионные и физико-механические показатели. Таким образом, создание органоразбавляемой отечественной грунтовки естественной сушки, соответствующей лучшим мировым аналогам – одна из актуальных задач в государственной программе импортозамещения в области потребления лаков и красок. Решение этой задачи позволит снизить импортозависимость белорусских потребителей ЛКМ, обеспечит экономию энергоресурсов, следовательно, повысит конкурентоспособность продукции предприятий Минпрома за счет интенсификации и удешевления процесса окрашивания, повышения долговечности покрытий.

ЛКМ представляют собой многокомпонентные системы, в которых каждый компонент в определенной степени влияет на все свойства покрытий, что необходимо учитывать при разработке рецептур. Поэтому при создании новых материалов крайне важным является аргументированный выбор природы компонентов и их количеств, основанный не на наборе статистических экспериментальных данных, а на научно обоснованных выводах, полученных при исследовании взаимодействия компонентов композиций в процессах производства ЛКМ и формирования покрытий на их основе, а также при эксплуатации защищенных поверхностей деталей машин и оборудования.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами (проектами) и темами. Работа выполнялась по заданию 6 «Разработать и освоить выпуск одноконтонентной грунтовки ускоренной сушки для окрашивания изделий на предприятиях Минпрома» государственной научно-технической программы «Химические технологии и производства» подпрограммы «Научно-техническое обеспечение нефтяной и химической промышленности» (№ гос. рег. 2008316, 2008 г.), а также в рамках выполнения научно-исследовательского проекта «Улучшение антикоррозионных свойств алкидной грунтовки естественной сушки» – гранта Министерства образования Республики Беларусь (№ гос. рег. 20100524, 2010 г.).

Цель и задачи исследования. Целью работы является установление закономерностей влияния химической природы и концентрации сиккативов, пигментов и наполнителей на структуру и физико-механические свойства покрытий на основе алкидно-стирольного пленкообразователя и разработки рецептуры импортозамещающей грунтовки естественной сушки, позволяющей формировать покрытия с высоким уровнем показателей защитных свойств.

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

- провести анализ современного состояния области разработки и исследования свойств ЛКМ естественного отверждения и их защитного действия; проанализировать различные подходы к составлению рецептур высоконаполненных ЛКМ; изучить факторы, определяющие эффективность защиты металлических изделий от атмосферной коррозии лакокрасочными покрытиями;

- изучить особенности отверждения покрытий на основе алкидно-стирольного олигомера;

- « установить специфику влияния сиккативов на отверждение алкидно-стирольного олигомера, оценить их роль в формировании пространственной структуры и обеспечении защитных свойств покрытий;

- « определить природу и концентрацию сиккативов, совместное действие которых позволит получить покрытия, соответствующие уровню мировых аналогов;

- « изучить влияние качественного и количественного состава пигментной части на физико-механические и защитные свойства грунтоочных покрытий на основе алкидно-стирольного олигомера;

- « оценить влияние состава разработанных грунтовок на коррозионные процессы, протекающие на металлической поверхности под лакокрасочным покрытием.

Объектами исследования являлись основные компоненты ЛКМ: пленкообразователи, формирующие покрытия в естественных условиях; пигменты и наполнители, применяемые в антикоррозионных грунтовках; добавки специального назначения. *Предмет исследования* – процессы, протекающие при отверждении алкидно-стирольного олигомера, влияние на них октоатных сиккативов; установление роли качественного и количественного состава пигментной части в обеспечении требуемого уровня показателей физико-механических и защитных свойств покрытий; а также в изменении хода коррозионных процессов, протекающих на поверхности металла под полимерным покрытием.

Положения, выносимые на защиту.

- Зависимости от природы и концентрации сиккативов пространственной структуры покрытий на основе алкидно-стирольного пленкообразователя, обеспечивающей их высокую твердость и низкое подологическое

- Смесь сиккативов, включающая октоаты кобальта и циркония в соотношении 0,0025 : 0,0025 % мол., для алкидно-стирольного олигомера, способствующая ускоренному (за 20 мин) формированию стабильной во времени пространственной химической сетки, обеспечивающей покрытиям высокие показатели физико-механических свойств.

- Методика расчета рецептуры высоконаполненных алкидных грунтовок, альтернативная применяемому до сих пор формализованному подходу, позволяющая учитывать удельную поверхность пигментов и наполнителей и их химические свойства.

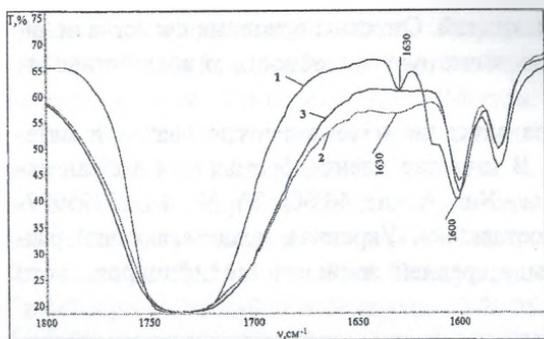
- Зависимости защитных свойств покрытий (водо- и кислотостойкость) на основе алкидно-стирольного олигомера от качественного и количественного состава пигментной части.

- Рецептуры грунтовок ускоренной сушки, на основе алкидно-стирольного олигомера, позволяющие формировать покрытия с высоким уровнем показателей физико-механических свойств, стойкие к действию воды и раствора соляной кислоты.

- Экспериментальные данные о коррозионных процессах, протекающих под грунтовочным покрытием, позволившие оптимизировать рецептуры грунтовок для конкретных областей применения с целью достижения высокой степени защиты металлических поверхностей.

Личный вклад соискателя. Автор принимал непосредственное участие в постановке задач исследования, анализе научной и патентной литературы, планировании эксперимента, получении экспериментальных данных, разработке и согласовании технических условий, внедрении результатов исследований.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты научных исследований были представлены на следующих научно-технических конференциях: 73-ей, 74-ой, 75-ой научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (Минск, 2009 г., 2010 г., 2011 г., БГТУ); 62-ой Региональной научно-технической конференции студентов, аспирантов и магистрантов высших учебных заведений с международным участием «Молодежь. Наука. Инновации – 2009», (Ярославль, 15.04.2009 г., ЯГТУ); Международной научно-технической конференции «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов» (Минск, 25-27.11.2009 г., БГТУ); Международной научно-технической конференции «Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии» (Могилев, 22-23.04.2010 г., Белорусско-Российский университет); 30-ой Юбилейной международной конференции «Композиционные материалы в промышленности» (Ялта, 7-11.06.2010 г., Украинский информационный центр «Наука. Техника. Технология»); I Республиканской молодежной научно-



1- алкидно-стирольная смола; 2, 3- покрытие с 0,0025 % мол. октоата кобальта до и после определения йодного числа соответственно

Рисунок 1 – ИК-спектры алкидно-стирольной смолы и покрытий на ее основе

высокими твердостью и содержанием гель-фракции. Повышенные показатели физико-механических свойств покрытий, по сравнению с покрытиями без сиккативов, достигнуты также при добавлении 0,005 % мол. октоата марганца и 0,02 % мол. октоата свинца (таблица 1).

Таблица 1 – Влияние сиккативов на свойства покрытий

Время отверждения, сут	Без сиккативов	Концентрация сиккатива, % мол.								
		октоат кобальта			октоат марганца			октоат свинца		
		0,0025	0,005	0,02	0,0025	0,005	0,02	0,0025	0,005	0,02
Твердость, отн. ед.										
2	0,08	0,43	0,31	0,26	0,27	0,29	0,26	0,08	0,14	0,25
20	0,26	0,57	0,45	0,52	0,37	0,39	0,48	0,31	0,32	0,49
Прочность при ударе, см										
2	50	30	30	30	35	45	45	35	40	40
20	45	30	30	25	30	45	25	30	40	30
Гель-фракция, %										
1	0	53,0	53,7	62,3	59,2	53,0	41,4	2,0	13,7	61,1
5	41,7	51,5	60,3	57,5	57,1	66,0	62,4	50,3	63,9	61,2
20	75,4	52,2	54,1	44,4	52,6	70,7	44,7	51,0	68,4	57,6
Водопоглощение, %										
10	1,5	1,2	3,0	11,1	2,1	3,1	7,2	1,5	0,7	0,4
Удельная поверхность, м²/л										
10	41	10	41	43	41	29	54	49	23	17

Химическое отверждение алкидно-стирольного олигомера без сиккативов начинается только через 2-е сут после нанесения (при этом величина гель-фракции составляет 6,8 %, твердость – не более 0,08 отн. ед., йодное число – 50,6 г / 100 г). Добавление кобальтового сиккатива (0,0025 % мол.) способству-

Добавки сиккативов, не влияя на скорость сушки до степени 3, повышают скорость химического отверждения алкидно-стирольного олигомера, тем самым обеспечивая достижение требуемого комплекса показателей физико-механических свойств за короткое время [6], что крайне важно для производства окрашенных изделий. Наибольшей активностью обладает октоат кобальта, добавление которого в количестве 0,0025 % мол. позволяет быстро получить покрытия с

высокими твердостью и содержанием гель-фракции. Повышенные показатели физико-механических свойств покрытий, по сравнению с покрытиями без сиккативов, достигнуты также при добавлении 0,005 % мол. октоата марганца и 0,02 % мол. октоата свинца (таблица 1).

ет снижению индукционного периода с 2-х сут (без сиккатива) до 30 мин (через 30 мин после нанесения гель-фракция этих покрытий составляет более 50 %, твердость – не менее 0,13 отн. ед., йодное число уменьшается за этот период вдвое, после чего практически не изменяется) [7, 8]. Добавление марганцевого (0,005 % мол.) и свинцового (0,02 % мол.) сиккативов также сокращает индукционный период отверждения алкидно-стирольной смолы (примерно до 2 ч и 1 ч соответственно), но в меньшей степени, чем в присутствии октоата кобальта. Данный факт, вероятно, связан с тем, что ионы кобальта и свинца являются более эффективными катализаторами образования гидроперекисей, а ионы марганца способствуют распаду продуктов окисления. Величина индукционного периода в присутствии марганцевого сиккатива, видимо, обусловлена временем, необходимым для образования гидроперекисей. Индукционный период кобальтового сиккатива меньше, чем свинцового в количестве 0,02 % мол, из-за более высокой каталитической активности ионов кобальта [2].

Как показала практика, после нанесения грунтовочное покрытие находится на воздухе не более 30 мин и перекрывается несколькими слоями эмали, в результате чего доступ кислорода, необходимого для формирования сетчатой структуры, ограничен, что может привести к недоотверждению грунтовочного покрытия и, соответственно, ухудшению его защитных свойств. Поэтому оптимальный комплекс показателей свойств будет достигнут для композиций с минимальным индукционным периодом, т. е. при использовании октоата кобальта.

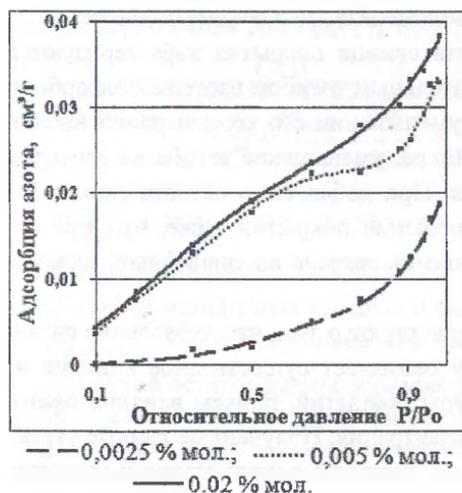


Рисунок 2 – Изотермы адсорбции не пигментированных пленок с добавлением октоата кобальта

Для анализа строения и относительной плотности пространственной полимерной сетки сформированной в присутствии различных сиккативов сравнили изотермы адсорбции азота не пигментированных пленок алкидно-стирольного олигомера, рассчитали удельную поверхность с использованием молекулярной площади азота и определили их водопоглощение (таблица 1, рисунок 2), значения которых снижаются при росте плотности сетки.

Наименьшей удельной поверхностью, следовательно, максимальной плотностью шивки, а также и низким водопоглощением характеризуются покрытия, отвержденные с добавлением 0,0025 % мол. октоата кобальта.

Для изотерм адсорбции некоторых образцов характерен изгиб, что соответствует разрушению внутрисегментных физических узлов. Кривая, соответствующая покрытию с добавлением 0,02 % мол. октоата кобальта, характеризуется несущественным изгибом, что, вероятно, является следствием сильного химического взаимодействия, препятствующего более полному физическому взаимодействию, за счет снижения сегментальной подвижности макромолекул связующего. При уменьшении концентрации октоата кобальта изгиб на кривых увеличивается, т. е. физическое взаимодействие между макромолекулами интенсифицируется. Пленки с добавлением октоата кобальта в количестве 0,005 и 0,02 % мол. характеризуются примерно одинаковой удельной поверхностью, а значит и плотностью сшивки, но их водопоглощение существенно отличается. Все это можно объяснить разным вкладом в суммарную степень сшивки химических и физических узлов. Отсутствие перегиба на изотерме адсорбции пленки с добавлением 0,02 % мол. октоата кобальта, т. е. слабое физическое взаимодействие между макромолекулами, приводит к тому, что не вошедшие в физические узлы карбоксильные и гидроксильные группы полимера образуют физические связи с молекулами воды, в результате чего водопоглощение отвержденных пленок повышается.

При добавлении марганцевого сиккатива эффективная степень сшивки покрытий определяется преимущественно химическими узлами. Относительная твердость покрытий и плотность сшивки низкие. Следовательно, данный сиккатив способствует протеканию окислительной полимеризации в объеме покрытия.

При добавлении 0,02 % мол. октоата свинца покрытия характеризуются небольшой удельной поверхностью, значительным изгибом изотермы адсорбции и минимальным водопоглощением. При уменьшении его концентрации наблюдается снижение плотности сшивки полимера, уменьшение изгиба на изотерме адсорбции и увеличение водопоглощения. При добавлении октоата свинца (во всех исследуемых количествах) водопоглощение покрытий ниже, чем при использовании других сиккативов, что, вероятно, связано со спецификой влияния природы металла.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что добавление сиккативов к алкидно-стирольному олигомеру оказывает существенное влияние на формирование пространственной структуры покрытий, причем влияние оказывает как природа сиккатива, так и его концентрация. Полученные данные указывают на необходимость тщательного учета природы и концентрации катализаторов в составах для ЛКМ [5].

Таким образом, добавление к алкидно-стирольному олигомеру октоата кобальта в количестве 0,0025 % мол. позволяет получить покрытия с высоким показателем твердости (0,4 отн. ед. через 2-е сут), минимальным индукционным

периодом (через 30 мин гель-фракция составляет более 50 %), небольшим водопоглощением, плотной полимерной сеткой. Но данные покрытия характеризуются снижением содержания гель-фракции с течением времени (таблица 1).

Применение циркониевого сиккатива совместно с октоатом кобальта оказывает заметное влияние на протекание окислительной полимеризации, что, по-видимому, вызвано ускорением отверждения по толщине слоя, уменьшением количества поглощенного кислорода при отверждении покрытия. Это приводит к уменьшению доли слабых диалкилпероксидных связей, в результате чего деструкция покрытия не наблюдается. Использование смеси сиккативов, включающей октоаты кобальта и циркония в соотношении 0,0025:0,0025 % мол., позволяет получить покрытия высокого качества: продолжительность высыхания до 3 степени при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ – не более 16 мин, твердость через 2-е сут – не менее 0,4 отн. ед., прочность при ударе – не менее 30 см, водопоглощение – 1,4 %.

В четвертой главе изучено влияние качественного и количественного состава пигментной части на свойства грунтовочных покрытий на основе алкидно-стирольного олигомера. Предложен способ расчета рецептур грунтовок, основанный на варьировании коэффициента лакокрасочной системы Q , а, соответственно, и свободного объема связующего, позволяющий учитывать удельную поверхность пигментов и наполнителей, их химические свойства и рассчитать рецептуры композиций с разной плотностью упаковки частиц в покрытии. Основная расчетная зависимость имеет вид:

$$\frac{m_{\text{пигм.ч.}}}{m_{\text{ПО}}} = \frac{Q \cdot \rho_{\text{пигм.ч.}} \cdot X}{\left(1 - Q + \frac{\rho_{\text{пигм.ч.}} \cdot M}{\rho_{\text{л.м.}} \cdot 100}\right) \cdot \rho_{\text{пл.}}}$$

где $m_{\text{пигм.ч.}}$ – масса пигментной части, г;

$m_{\text{ПО}}$ – масса пленкообразователя, г;

Q – коэффициент лакокрасочной системы;

$\rho_{\text{пигм.ч.}}$ – плотность пигментной части, г/см^3 ;

X – сухой остаток пленкообразователя, отн. ед.;

M – маслосъемкость пигментной части, г/100 г ;

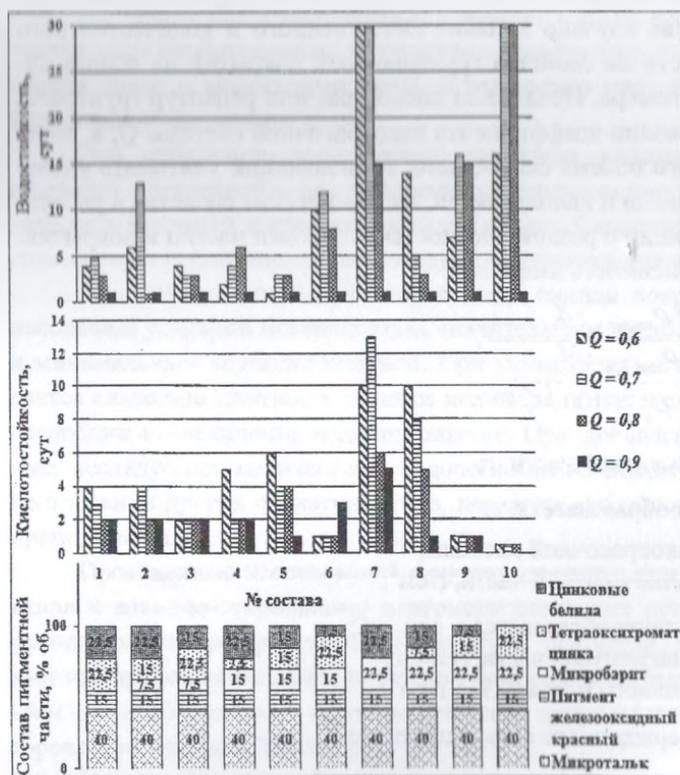
$\rho_{\text{л.м.}}$ – плотность льняного масла ($0,935 \text{ г/см}^3$);

$\rho_{\text{пл.}}$ – плотность отвержденного связующего, г/см^3 .

По приведенной формуле можно рассчитать величину массового соотношения $m_{\text{пигм.ч.}}/m_{\text{ПО}}$ всех составов с ОКП, соответствующей определенному коэффициенту лакокрасочной системы Q (для антикоррозионных грунтовок ха-

рактен коэффициент лакокрасочной системы $Q = 0,6-0,9$). Зная соотношение $m_{\text{пигм.ч.}}/m_{\text{ПО}}$, можно для определенного количества пигментной части рассчитать рецептуру грунтовки. Количество сиккативов, противошленочной и реологической добавок рассчитывается, зная массу пленкообразователя и пигментной части.

При планировании эксперимента фиксировали содержание пигмента железоксидного красного и микроталька на уровне 15 % об. и 40 % об. соответственно с целью достижения требуемой укрывистости и создания необходимого барьерного эффекта в покрытии [1]. При разработке составов изменяли содержание пигмента тетраоксихромата цинка, цинковых белил и наполнителя микробарита в пределах 45 % об. Разработаны и изучены 10 составов пигментной части с различным объемным содержанием пигментов и наполнителей (рисунок 3), для каждого из них рассчитали рецептуры с коэффициентом лакокрасочной системы $Q = 0,6, 0,7, 0,8, 0,9$.



Все разработанные лакокрасочные композиции позволяют получать покрытия с высокими показателями физико-механических свойств покрытий (таблица 2) [10], которые определяются главным образом природой связующего и правильным выбором сиккативов, а не составом и количеством пигментной части. Но состав пигментной части существенно влияет на защитные свойства (рисунок 3).

С увеличением количества наполнителя микробарита в той или иной степени увеличивается стой-

Рисунок 3 – Составы композиций для покрытий и их водо- и кислотостойкость.

кость покрытия к статическому воздействию дистиллированной воды. Данный эффект обусловлен снижением водопоглощения покрытий при увеличении концентрации микробарита, обладающего низкой маслостойкостью, в результате снижения массы связующего в композициях с одинаковым наполнением [9]. На величину кислотостойкости положительно влияет увеличение содержания цинковых белил и уменьшение тетраоксихромата цинка [3]. Величина Q оказывает влияние на защитные свойства всех грунтовочных покрытий. Для всех составов с $Q = 0,9$ наблюдается снижение кислото- и особенно водостойкости покрытий.

Составы с более высоким объемным содержанием тетраоксихромата цинка (состав № 9 и № 10), чем цинковых белил, обеспечивают высокие показатели защитных свойств металлических поверхностей при $Q = 0,7$ и $Q = 0,8$. В составах с большим количеством цинковых белил (составы № 7 и № 8) высокими показателями по стойкости обладают покрытия с меньшим наполнением ($Q = 0,6$ и $Q = 0,7$), что связано с возможным химическим взаимодействием реакционно-способных электронодонорных групп пленкообразователя с гидроксильной поверхностью цинковых белил. Это приводит к дополнительному ограничению сегментальной подвижности макромолекул вблизи поверхности этих частиц, что подтверждается повышением температуры стеклования сформированных покрытий. Температура стеклования покрытий состава № 7 выше, чем покрытий состава № 10 при всех наполнениях, в результате образования дополнительных связей за счет кислотно-основного взаимодействия цинковых белил с отдельными группами пленкообразователя. С увеличением доли пигментов и наполнителей в покрытии происходит рост температуры стеклования, вызванный ограничением сегментальной подвижности макромолекул вследствие перехода некоторой части макромолекул в граничные слои. Для состава № 7 начиная с $Q = 0,8$, а для состава № 10 – только при $Q = 0,9$ температуры стеклования понижаются, что связано со снижением плотности упаковки в граничных слоях (разрыхлению), в результате чего уменьшается число контактов между звеньями макромолекул, что и привело к резкому ухудшению защитных свойств покрытий указанных композиций.

Таким образом, грунтовка на основе алкидно-стирольной смолы с пигментной частью состава № 10, содержащий 15 % об. красного железистого пигмента, по 22,5 % об. тетраоксихромата цинка и наполнителя микробарита, 40 % об. микроталька, с $Q = 0,7$ и $Q = 0,8$ обеспечивает высокую водостойкость защищаемых металлических поверхностей (30 сут) [12], а состава № 7, содержащий 15 % об. красного железистого пигмента, по 22,5 % об. цинковых белил и наполнителя микробарита, 40 % об. микроталька, с $Q = 0,6$ и $Q = 0,7$ – водо- и кислотостойкость (30 сут и 10 сут соответственно) [13], причем все покрытия характеризуются хорошими физико-механическими свойствами.

Разработанные ЛКМ по достигнутым показателям физико-механических свойств соответствуют уровню импортного аналога грунтовки Agrochel («Helios», Словения), а по стойкости покрытий к статическому воздействию агрессивных сред превосходят в 3 раза (таблица 2) и значительно превышают показатели всех свойств отечественных широко используемых грунтовок ГФ-0119 (ОАО «Лакокраска» г. Лида) и Белакор 02 (ЧУП «МAB»).

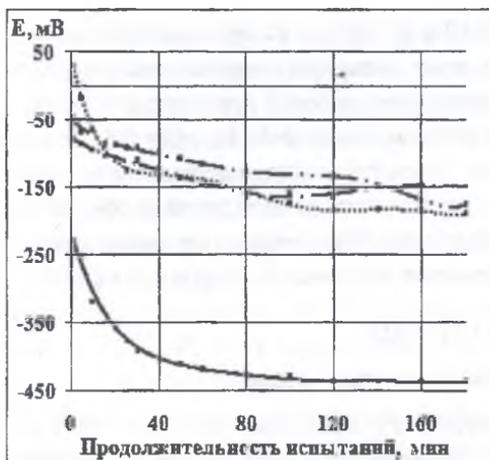
Таблица 2 – Сравнение технических характеристик грунтовок

Наименование показателя	Грунтовка ускоренной сушки		ГФ-0119	Белакор 02	Agrochel
Время высыхания до 3 степени, мин, не более	при (20±2)°С при (105±5)°С		12 ч 35 мин	60 мин -	25 -
Твердость покрытия по прибору типа ГМЛ (маятник А), отн. ед., не менее	0,3		0,15	0,15	-
М-3, усл. ед., не менее	-		-	-	0,3
Адгезия к стали, баллы, не более	1		1	1	1
Эластичность при изгибе, мм, не более	1		1	1	1
Прочность при ударе, см	50		50	40	20-50
Стойкость покрытия при (20±2)°С, сут, не менее к статическому воздействию:	состав № 7		-	-	-
	состав № 10				
	дистиллированной воды	30			
0,5% раствора соляной кислоты	10	-	-	-	3

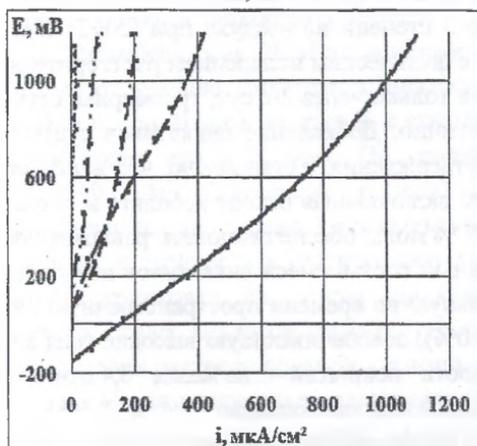
В работе также изучено электрохимическое поведение систем металл – полимерное покрытие (рисунок 4). Сталь со всеми покрытиями в воде имеет более положительный потенциал по сравнению со сталью без покрытия, что служит косвенным доказательством защитных свойств покрытий. Причем значение потенциала стабилизируется во времени, что свидетельствует о хороших барьерных свойствах покрытий. Потенциал окрашенной стали в растворе соляной кислоты также стабилен во времени, но немного смещен в более отрицательную сторону по сравнению со сталью без покрытий, что косвенно указывает на протекание коррозионного процесса со смешанной кислородно-водородной деполяризацией.

На анодных поляризационных характеристиках стали с покрытием состава № 10 в воде отмечена минимальная сила тока при $Q = 0,7$, следовательно, защитная способность покрытия состава № 10 при этом наполнении более высокая. Анодные токи для образцов с покрытием состава № 10 меньше, чем для образцов с покрытием состава № 7, и менее зависимы от потенциала особенно при $Q = 0,6 - 0,7$, что может указывать на образование пассивирующей хроматной пленки на поверхности стали под покрытием состава № 10.

В растворе соляной кислоты более стойким является покрытие состава № 7 (анодные токи по сравнению с покрытием состава № 10 ниже в 1,5-2 раза), что связано с присутствием пигмента основного характера – цинковых белил, взаимодействующего с кислотными коррозионно-активными агентами.



а)



б)

— сталь без покрытия и
 - · · с покрытием составов с $Q = 0,6$,
 ······ $Q = 0,7$, - - - $Q = 0,8$, - - - $Q = 0,9$

Рисунок 4 – Электродный потенциал (а) и анодная поляризация (б) стали без покрытия и с покрытием состава № 10 в воде

Для оценки длительности защитного действия исследуемых покрытий составили коррозионный элемент из 2-ух электродов, один из которых был с покрытием, а другой – без покрытия. В течение 7-и сут изучали основные характеристики коррозионных элементов в воде. Потенциал чистого металла (анода) со временем становится более отрицательным, приобретая постоянное значение, примерно через 3-е сут, равное $-(400-430)$ мВ. Потенциал электрода с покрытием (катада) также сдвигается в электроотрицательную сторону, но является более электроположительным. Разность потенциалов электродов различных систем составляет 45 - 110 мВ [4].

Разность потенциалов между металлом с покрытием состава № 7 и без покрытия значительно меньше, чем у состава № 10 (максимальная разность потенциалов 112 мВ наблюдается при наполнении, соответствующем $Q = 0,8$). Следовательно, покрытие состава № 7 в качестве катада функционирует менее эффективно, чем покрытие состава № 10. Можно предположить, что при повреждении покрытия коррозионные эффекты в системе сталь без покрытия – сталь с покрытием состава № 7 будут ниже, чем в системе с покрытием состава № 10 [11], что под-

тверждено исследованиями по оценке краевой коррозии. Поэтому при использовании разработанной грунтовки как самостоятельного покрытия (без эмали) для защиты стальных поверхностей от действия воды целесообразно использо-

вать состав № 7 $Q = 0,6$, $Q = 0,7$ или № 10 с $Q = 0,7$, т. к. при повреждении покрытий коррозионные эффекты будут ниже, чем при использовании состава № 10 с $Q = 0,8$. При защите металлических поверхностей комплексным покрытием (грунт + эмаль) рекомендуется использовать состав № 10 с $Q = 0,8$, в связи с тем, что пассивирующие свойства этих покрытий выше, а вероятность повреждения будет ниже, т. к. слой грунтовки защищен от повреждений слоем эмали. При необходимости защиты стальных поверхностей от воды и раствора соляной кислоты рекомендуется использовать грунтовку состава № 7 с $Q = 0,6$ и $Q = 0,7$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Впервые проведено систематическое исследование влияния октоатных сиккативов на процессы отверждения и свойства покрытий на основе алкидно-стирольного олигомера. Показано, что покрытия на основе алкидно-стирольного олигомера без сиккативов высыхают до 3 степени на воздухе при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ не более чем за 30 мин, что связано только с физическим испарением растворителя, а их химическое отверждение начинается только через 2-е сут, трехмерная сетка формируется медленно, что не технологично. Добавление сиккативов существенно повышает скорость химического отверждения. Установлено, что наиболее эффективным является смесь сиккативов, включающая октоат кобальта и октоат циркония в соотношении 0,0025 : 0,0025 % мол., обеспечивающая равномерное отверждение покрытий по толщине. Данный состав смеси сиккативов позволяет быстро (за 20 мин) сформировать стабильную во времени пространственную химическую сетку (гель фракция – более 50%), обеспечивающую высокие (для алкидных связующих) показатели твердости покрытий – не менее 0,4 отн. ед., прочности при ударе – не менее 30 см, низкое водопоглощение – 1,4 % [2, 5-8].

2. Установлено влияние природы и концентрации сиккативов на структуру покрытий на основе алкидно-стирольного пленкообразователя. Введение сиккативов, повышающих скорость химического отверждения алкидно-стирольного олигомера, определяет соотношение химических и физических узлов в отвержденном покрытии, что решающим образом влияет на его свойства. Показано, что избыток сиккативов приводит к значительному увеличению водопоглощения покрытий, что связано с большим количеством свободных полярных групп пленкообразователя, не вошедших в физические узлы пространственной сетки в результате чрезмерно быстрого химического отверждения покрытий [5].

3. Предложена оригинальная методика расчета рецептур высоконаполненных алкидных грунтовок, альтернативная применяемому до сих пор формализованному подходу, позволяющая учитывать удельную поверхность пигментов и наполнителей и их химические свойства. Методика заключается в варь-

ровании свободного объема связующего в покрытии и расчете рецептур с разной плотностью упаковки частиц пигментов и наполнителей в покрытии, что позволяет установить зависимости между составом разработанных грунтовок и свойствами покрытий на их основе. Это особенно важно при работе с новыми пленкообразователями [3].

4. Выявлена зависимость защитных свойств покрытий от качественного и количественного состава пигментной части. Грунтовка на основе алкидно-стирольной смолы с пигментной частью, содержащей 15 % об. красного железноксидного пигмента, по 22,5 % об. тетраоксихромата цинка и наполнителя микробарита, 40 % об. микроталька, с наполнением $Q = 0,7$ и $Q = 0,8$ обеспечивает высокую водостойкость защищаемых металлических поверхностей (30 сут). Грунтовка с пигментной частью, содержащей 15 % об. красного железноксидного пигмента, по 22,5 % об. цинковых белил и наполнителя микробарита, 40 % об. микроталька, с $Q = 0,6$ и $Q = 0,7$ формирует покрытия с хорошей водо- и кислотостойкостью (30 сут и 10 сут соответственно) [1, 3, 9, 10, 12, 13].

Разработанные ЛКМ по показателям физико-механических свойств соответствуют уровню импортного аналога грунтовки Agrochel («Helios», Словения), а по стойкости покрытий к статическому воздействию агрессивных сред превосходят его в 3 раза. По сравнению с отечественными грунтовками ГФ-0119 (ОАО «Лакокраска» г. Лида) и Белакор 02 (ЧУП «МAB») они быстрее отверждаются до степени 3 в естественных условиях, твердость покрытий выше в 2 раза, а стойкость к статическому воздействию воды – в 6-10 раз. Разработанная грунтовка на основе цинковых белил (22,5% об.) в отличие от отечественных аналогов гарантирует защиту металлических поверхностей от воздействия раствора соляной кислоты.

5. С использованием электрохимических методов исследованы коррозионные процессы, протекающих на поверхности металла под покрытиями предложенных составов, изучено влияние на данные процессы типа антикоррозионного пигмента и степени наполнения лакокрасочных композиций. Это позволило скорректировать их рецептуры для конкретных областей применения с целью достижения более высокой степени защиты металлических поверхностей. Установлено, что металл с покрытиями разработанных составов приобретает более положительный потенциал по сравнению с неокрашенным, а анодная поляризационная кривая смещается в сторону меньших токов. Данный факт свидетельствует о высоких защитных и барьерных свойствах покрытий. Показано, что покрытие состава, содержащего 22,5 % об. тетраоксихромата цинка (особенно при $Q = 0,8$), в качестве катода функционирует более эффективно, чем покрытие грунтовки, содержащей такое же количество цинковых белил [4, 11].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Разработанные грунтовки предназначены для первичной окраски (грунтования) предварительно подготовленных металлических поверхностей под покрытия различными эмалями, а также для временной защиты от коррозии в однослойном покрытии металлических конструкций на период монтажа и хранения.

На основании выполненных исследований рекомендуется следующее: при применении разработанного ЛКМ для защиты стальных поверхностей от действия воды в качестве самостоятельного покрытия (без эмали) целесообразно использовать состав, содержащей 15 % об. красного железоксидного пигмента, по 22,5 % об. тетраоксихромата цинка и наполнителя микробарита, 40 % об. микроталька, с наполнением $Q = 0,7$, т. к. при повреждении покрытий коррозионные эффекты будут ниже, чем с $Q = 0,8$. При защите металлических поверхностей комплексным покрытием, рекомендуется использовать этот состав с $Q = 0,8$, потому что пассивирующие свойства покрытий на его основе выше, а вероятность повреждения будет ниже, поскольку слой грунтовки защищен от повреждений слоем эмали.

Для осуществления выпуска опытной партии грунтовки разработаны и согласованы технические условия ТУ ВУ 100354659.075-2008 литера «О» и рецептура РЦРБ 100354659.075-2009 «Грунтовка ускоренной сушки». Проведены санитарно-гигиеническая экспертиза грунтовки в ГУ «Республиканский центр гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья», испытания с целью определения показателей пожаровзрывоопасности в ИЦ «Научно-исследовательский институт пожарной безопасности и проблем чрезвычайных ситуаций».

Права пользования техническими условиями и рецептурой переданы ОАО «Лакокраска» г. Лида с 25.08.2009 г. Общий объем выпуска грунтовки ускоренной сушки с момента действия технических условий составил 10,9 тонн (письмо от 04.07.2011 г. №11287) на сумму 82,32 млн. руб., реализовано продукции на сумму 119,14 млн. руб.

В настоящее время продолжается работа по внедрению грунтовки ускоренной сушки на промышленных предприятиях Республики Беларусь. По результатам испытаний грунтовка ускоренной сушки соответствует технологическим требованиям производств ОАО «МАЗ», ОАО «Бобруйский машиностроительный завод», РУП ДП ПМЗ «Петриковский автомобильный завод «Авангард», ДП «Минойтовский ремонтный завод», ОАО «ММЗ» г. Столбцы.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи в научных журналах

1. Разработка рецептуры грунтовки ускоренной сушки / А.Л. Шутова, И.К. Лещинская, Е.Н. Моргулец, А.А. Мартинкевич, Н.Р. Прокопчук // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2009. – Вып. XVII. – С. 82–84.

2. Шутова, А.Л. Влияние первичных сиккативов на процессы формирования покрытий при отверждении алкидно-стирольного олигомера / А.Л. Шутова, И.К. Лещинская, Н.Р. Прокопчук // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 143–148.

3. Шутова, А.Л. Влияние степени наполнения композиций на основе алкидно-стирольного олигомера на защитные свойства покрытий / А.Л. Шутова, И.К. Лещинская, Н.Р. Прокопчук // Материалы, технологии, инструменты. – 2010. – Т.15, №4. – С. 88–93.

4. Оценка защитных свойств покрытий наполненных глифталевыми композиций электрохимическими методами / А.Л. Шутова, Н.П. Иванова, И.К. Лещинская, Н.Р. Прокопчук // Труды БГТУ. – 2011. – № 4: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – С. 43–49.

5. Шутова, А.Л. Влияние сиккативов на формирование пространственной структуры при отверждении алкидно-стирольного олигомера / А.Л. Шутова, И.К. Лещинская, Н.Р. Прокопчук // Извест. Нац. академии наук Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. – 2011. – № 3. – С. 29–34.

Статьи в сборниках материалов конференций

6. Шутова, А.Л. Особенности влияния первичных сиккативов на кинетику отверждения алкидно-стирольного олигомера / А.Л. Шутова, И.К. Лещинская, Н.Р. Прокопчук // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов и перспективы их развития : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 25–27 ноября 2009 г. : в 2 ч. / БГТУ ; редкол.: И.М. Жарский [и др.] – Минск, 2009. – Ч. 1. – С. 89–92.

7. Шутова, А.Л. Влияние сиккативов на формирование покрытий новой алкидной грунтовки / А.Л. Шутова, И.К. Лещинская, Н.Р. Прокопчук // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии : материалы Международной науч.-техн. конф., Могилев, 22–23 апреля 2010 г. : в 3 ч. / Белорус.-Рос. ун-т ; редкол.: И.С. Сазонов [и др.] – Могилев, 2010. – Ч. 1. – С. 265–266.

8. Шутова, А.Л. Новые композиционные материалы на основе алкидно-стирольного олигомера / А.Л. Шутова, И.К. Лещинская, Н.Р. Прокопчук // Композиционные материалы в промышленности : материалы 30-й Юбилейной международной конф., Ялта, 7–11 июня 2010 г. / Укр. информац. центр «Наука. Техника. Технология». – Киев, 2010. – С. 313–315.

9. Шутова, А.Л. Особенности влагопоглощения наполненных композиций на основе алкидно-стирольного олигомера / А.Л. Шутова // Научные стремления – 2010 : материалы I Респ. Молод. научно-практич. конф., Минск, 1–3 ноября 2010 г. : в 2 ч. / Нац. акад. наук Беларуси, Совет мол. ученых НАН Беларуси ; редкол.: В.В. Казбанов [и др.]. – Минск, 2010. – Ч. 2. – С. 384–386.

Тезисы докладов

10. Шутова, А.Л. Новая антикоррозионная грунтовка естественной сушки / А.Л. Шутова // Молодежь. Наука. Инновации – 2009 : тезисы докладов 62 Регион. научно-техн. конф. студ., аспирант. и магистр. высших учеб. заведений с междунар. участием, Ярославль, 15 апреля 2009 г. / ЯГТУ; редкол.: И.Г. Абрамов [и др.]. – Ярославль, 2009. – С. 64.

11. Шутова, А.Л. Особенности катодной защиты глифталевой грунтовкой ускоренной сушки стальных поверхностей / А.Л. Шутова // Ломоносов – 2011 [Электронный ресурс] : материалы Междунар. науч. конф. студ., аспирант. и молод. ученых, Москва, 11–15 апреля 2011 г. / МГУ; редкол.: А.И. Андреев (отв. ред.) [и др.]. – М. : МАКС Пресс, 2011. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).

Заявки на патент Республики Беларусь

12. № а 20100922 Алкидная грунтовка естественного отверждения с повышенной водостойкостью. Шутова А.Л., Лещинская И.К., Сабадаха Е.Н., Прокопчук Н.Р. Дата подачи 17.06.2010. Положит. результат предварит. экспертизы от 10.09.2010 г.

13. № а 20110001 Алкидная грунтовка естественного отверждения с повышенной кислотостойкостью. Шутова А.Л., Лещинская И.К., Прокопчук Н.Р. Дата подачи 3.01.2011. Положит. результат предварит. экспертизы от 30.03.2011 г.

РЕЗЮМЕ

Шутова Анна Леонидовна

АЛКИДНЫЕ ГРУНТОВКИ ЕСТЕСТВЕННОЙ СУШКИ С УЛУЧШЕННЫМИ ЗАЩИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Ключевые слова: грунтровка естественной сушки, алкидно-стирольный олигомер, окислительная полимеризация, октоатный сиккатив, рецептура, объемная концентрация пигментов, наполнитель, твердость, время высыхания, водостойкость, кислотостойкость, коррозия.

Цель работы: установление закономерностей влияния химической природы и концентрации сиккативов, пигментов и наполнителей на структуру и физико-механические свойства покрытий на основе алкидно-стирольного пленкообразователя и разработка рецептуры импортозамещающей грунтровки естественной сушки, позволяющей формировать покрытия с высоким уровнем показателей защитных свойств.

Методы исследования: методы испытания пигментированных и непигментированных композиций в жидком состоянии и методы получения и испытания лакокрасочных покрытий по ГОСТ и ISO; определение степени отверждения покрытий по содержанию в пленке гель-золь-фракций; ИК-спектроскопия; низкотемпературный метод определения удельной поверхности по методу БЭТ; дифференциальная сканирующая калориметрия; оценка краевой коррозии; изучение электрохимического поведения систем металл – полимерное покрытие в различных электролитах.

Установлено, что покрытия на основе алкидно-стирольного олигомера быстро высыхают на воздухе при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, но твердость их низкая. Добавление сиккативов оказывает существенное влияние на скорость химического отверждения, формирование пространственной структуры покрытий. Разработана смесь сиккативов (октоат кобальта : октоат циркония (0,0025 : 0,0025 % мол.)), которая позволяет быстро сформировать стабильную во времени пространственную химическую сетку, обеспечивающую высокие показатели физико-механических свойств покрытий. Предложена оригинальная методика расчета рецептур высоконаполненных алкидных ЛКМ, с использованием которой разработаны грунтровки для покрытий стойких к действию воды или одновременно воды и раствора соляной кислоты. С помощью электрохимических методов изучены коррозионные процессы, протекающие под покрытиями из разработанных ЛКМ, что позволило скорректировать их рецептуры для конкретных областей применения с целью достижения высокой степени защиты металлических поверхностей.

Область применения результатов диссертации – предприятия концерна «Белнефтехим» и Министерства промышленности Республики Беларусь.

АЛКІДНЫЯ ГРУНТОЎКІ НАТУРАЛЬНАЙ СУШКІ
З ПАЛІПШАНЫМІ АХОЎНЫМІ ЎЛАСЦІВАСЦЯМІ

Ключавыя словы: грунтоўка натуральнай сушкі, алкідна-стырольны алігамер, акісляльная полімерызацыя, актаатны сікатыў, рэцэптура, аб'ёмная канцэнтрацыя пігментаў, напаўняльнік, цвёрдасць, час высыхання, водаўстойлівасць, кіслотаўстойлівасць, карозія.

Мэта працы: устанаўленне заканамернасцяў уплыву хімічнай прыроды і канцэнтрацыі сікатываў, пігментаў і напаўняльнікаў на структуру і фізіка-механічныя ўласцівасці пакрыццяў на аснове алкідна-стырольнага плёнкаўтваральніку і распрацоўка рэцэптуры імпартазамышчальнай грунтоўкі натуральнай сушкі, якая дазваляе фарміраваць пакрыцці з высокім узроўнем паказчыкаў ахоўных уласцівасцяў.

Метады даследавання: метады выпрабавання пігментаваных і непігментаваных кампазіцый у вадкім стане і метады атрымання і выпрабавання лакафарбавых пакрыццяў па ДАСТ і ISO; вызначэнне ступені зацвярдзення пакрыццяў па змяшчэнні ў плёнцы гель-золь-фракцыі; ІЧ-спектраскапія; нізкатэмпературны метады вызначэння ўдзельнай паверхні паводле метаду БЭТ; дыферэнцыяльная сканіравальная каларыметрыя; вызначэнне краёвай карозіі; вывучэнне электрахімічных паводзін сістэм метал – полімернае пакрыццё ў розных электралітах.

Устаноўлена, што пакрыцці на аснове алкідна-стырольнага алігамэру хутка высыхаюць на паветры пры $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, але цвёрдасць іх нізкая. Даданне сікатываў робіць істотны ўплыў на хуткасць хімічнага зацвярдзення, фарміраванне прасторавай структуры пакрыццяў. Распрацавана сумесь сікатываў (актаат кобальту: актаат цырконію (0,0025 : 0,0025% мол.)), якая дазваляе хутка сфарміраваць стабільную ў часе прасторавую хімічную сетку, што забяспечвае высокія паказчыкі фізіка-механічных уласцівасцяў пакрыццяў. Прапанавана арыгінальная метадыка разліку рэцэптур высоканапоўненых алкідных ЛФМ, з выкарыстаннем якой распрацаваны грунтоўкі для пакрыццяў устойлівых да дзеяння вады або адначасова вады і раствору салянай кіслаты. З дапамогай электрахімічных метадаў вывучаны каразійныя працэсы, якія працякаюць пад пакрыццямі з распрацаваных ЛФМ, што дазволіла скарэктаваць іх рэцэптуры для канкрэтных галін выкарыстання з мэтай дасягнення высокай ступені аховы металічных паверхняў.

Галіна выкарыстання вынікаў дысертацыі – прадпрыемствы канцэрна «Белнафтахім» і Міністэрства прамысловасці Рэспублікі Беларусь.

SUMMARY

Anna L. Shutova

- AIR-DRIED ALKYD PRIMERS WITH IMPROVED PROTECTIVE CHARACTERISTICS

Key words: air-dried primer, alkyd-styrene oligomer, oxidative polymerization, octoate drier, formulation, pigment volume concentration, filler, hardness, drying time, water resistance, acid resistance, corrosion.

The object-matter of research is to determinate of laws of influence the chemical nature and concentration of driers, pigments and fillers on the structure and physical-mechanical properties of coatings based on alkyd-styrene film-forming material and is to develop formulation of a import-substituting air-dried primer which is able to form coatings with high protective properties.

The following methods were used in the course of the research: testing methods for fluid pigmented and non-pigmented compounds, GOST and ISO methods for obtaining and testing of paintwork materials; evaluation of degree of coating cure by the sol-gel content of film; infra-red spectroscopy; low-temperature method for surface area determination by BET method; differential scanning calorimetry; evaluation of edge corrosion; research of electrochemical behavior of 'metal - polymer coating' in different electrolytes.

It has been determined that coatings based on alkyd-styrene oligomer air-dry rapidly (within 25 min) at a temperature of (20 ± 2) °C, but their hardness is low. The addition of driers significantly affects the rate of chemical curing and formation of spatial structure of coatings. A combination of driers (cobalt octoate and zirconium octoate (0,0025 : 0,0025 mole per cent)) has been developed. It enables a quick formation of a spatial three-dimensional network which is chemically crosslinked and constant and ensures high indicators of physical-mechanical properties of coatings. The research offers a special procedure for calculating formulations of highly filled alkyd primers. This procedure allowed to calculate primers which form water-resistant coatings as well as those resistant to both water and solution of hydrochloric acid. Using of electrochemical methods has made it possible to develop the corrosive processes which take place under the coatings under consideration. With this in view their formulations have been improved according to their field of application in order to achieve a high level of protection of metal surfaces.

The research results are recommended to be applied at enterprises of concern «Belneftekhim» and those of the Ministry of Industry of the Republic of Belarus.

Научное издание

Шутова Анна Леонидовна

**АЛКИДНЫЕ ГРУНТОВКИ ЕСТЕСТВЕННОЙ СУШКИ
С УЛУЧШЕННЫМИ ЗАЩИТНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук по специальности

05.16.09 – Материаловедение (химическая промышленность)

Ответственный за выпуск А. Л. Шутова

Подписано в печать 23.09.2011. Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.

Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,3. Уч.-изд. л. 1,4.

Тираж 60 экз. Заказ 387.

Издатель и полиграфическое исполнение:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.

ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.

Ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск.