

Э. Т. Крутько, профессор; И. Н. Прокопчук, специалист концерна «Белнефтехим»

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ

The paper is devoted to the elaboration of fast drying alkyd enamel, protective waterproof coatings on the basis of polyimides and epoxy oligomers in the systems preventing corrosion of engineering and hydrotechnical equipment, port buildings, sea technics, maintained on the open air and undergoing temperature waving, constant or periodical impact of moisture and water. Proposed compositions show reduction of water absorption, sufficient adhesion and water resistance of formed protective coat.

Введение. Лакокрасочные покрытия широко используются для защиты от коррозии различных изделий из черных и цветных металлов, в том числе и автотранспорта. При этом стадия окраски готовых изделий часто является лимитирующей в технологическом процессе, поэтому ее ускорение считается крайне желательным для интенсификации производства в целом. В этой связи разработка быстросохнущих лакокрасочных материалов (ЛКМ) – весьма перспективное научно-практическое направление.

Повышение водостойкости, адгезионной прочности, а следовательно, долговечности формируемого покрытия также являются важными требованиями, предъявляемыми к создаваемым новым ЛКМ.

До сих пор остаются актуальными задачи:

- устранения вредных выбросов и загрязнений, создания безотходных технологий;
- экономии энергоресурсов и материалов;
- сокращения трудозатрат и повышения производительности труда путем механизации и автоматизации технологических процессов;
- повышения качества и долговечности покрытий за счет улучшения свойств лакокрасочных материалов, разработки и внедрения новых прогрессивных технологий, совершенствования методов подготовки поверхности перед окрашиванием.

Кроме того, исключительно важной проблемой является импортозамещение – разработка и последующий выпуск отечественных аналогов импортных лакокрасочных материалов.

В связи со всем вышеупомянутым целью настоящей работы являлась разработка ЛКМ для создания покрытий с повышенной устойчивостью к воздействию воды, химических реагентов, энергетических полей, а также ЛКМ ускоренной сушки, обеспечивающих применение энергосберегающих технологий в машиностроении и строительстве.

Усовершенствование рецептуры эмали ПФ-115. Эмали ПФ-115 различных цветов предназначаются для окраски металлических, деревянных и других поверхностей, подвергающихся атмосферным воздействиям, и для окраски внутри помещений.

За основные направления усовершенствования исходной рецептуры эмали ПФ-115 были выбра-

ны: подбор оптимального состава и количества растворителя, подбор оптимального состава и количества сиккативирующих добавок, возможность применения дополнительных добавок, призванных обеспечить снижение времени высыхания.

В результате проведенных усовершенствований удалось сократить время сушки более чем в 12 раз, при этом твердость покрытий увеличилась на 67,7%, контрольные показатели прочности пленки при ударе и адгезии не ухудшились.

Твердость лакокрасочного покрытия определяли с помощью маятникового прибора в соответствии с ISO 1522 и ГОСТ 5233-67. Сущность метода заключалась в определении времени затухания (числа колебаний) маятника при соприкосновении его с лакокрасочным покрытием.

Определение прочности пленки при ударе, которое основано на мгновенной деформации металлической пластины с лакокрасочным покрытием при свободном падении груза на образец, было реализовано с помощью прибора «Удар-Тестер». Он предназначен для контроля ударной прочности полимерных, порошковых и лакокрасочных покрытий, согласно ISO 6272 или ГОСТ 4765-73.

Адгезию пленки определяли методом решетчатых надрезов с помощью прибора «Адгезиметр РН» и липкой ленты типа «Скотч» в соответствии с ГОСТ 15140-78 или ISO 2409. Результаты испытаний приведены в табл. 1.

Таблица 1
Результаты усовершенствования эмали ПФ-115

Показатель	Исходная рецептура ПФ-115	Усовершенствованная рецептура ПФ-115
Время высыхания до степени 3, мин	Не более 24 ч	87
Твердость по маятниковому прибору типа ТМЛ (маятник А), отн. ед.	0,100	0,167
Прочность пленки при ударе по прибору типа У-1, см	40,0	42,5
Адгезия пленки, балл, не более	1	1

Оптимизированная композиция отличается от исходной рецептуры тем, что в качестве растворителя применяется трехкомпонентный растворитель, включающий *o*-ксилол, изобутанол и этилцеллозоль при степени разбавления 20%, а также в качестве сиккативирующих добавок – 6%-ный раствор октоата кобальта и 12%-ный раствор октоата циркония при общем их количестве 4,0 мас. %.

Полиимидная композиция для защиты функциональных металлических рисунков. Разработка относится к композиционным полимерным материалам и может быть использована для получения антикоррозионных влаго- и газозащитных покрытий металлических проводников гибких печатных плат, а конкретно, для изготовления защитного покрытия функциональных металлических рисунков на полиимидной пленке. Целью разработки являлось повышение адгезии к металлическому рисунку.

Поставленная задача была достигнута тем, что в полиимидной композиции для защиты функциональных металлических рисунков, содержащей полиаминокислоту (ПАК) и олигоимид, в качестве олигоимида использовался олигоэпоксимиимидный олигомер, который был получен на основе эпоксидной смолы, модифицированной тетрамаалеамидокислотой (ТМАК).

Применяемая полиаминокислота содержит большое количество концевых амино- и ангидридных групп, амидных и карбоксильных групп. При нагревании композиции возможно протекание реакций взаимодействия активных функциональных групп ПАК: ангидридных, амино-, амидо- и карбоксильных групп с эпоксидными и гидроксильными функциональными группами эпоксидной смолы, а также карбоксильными и амидными группами тетрамаалеамидокислоты, вероятность взаимодействия которых с функциональными группами эпоксидной смолы и ПАК достаточно высока. К тому же при высоких температурах не исключена возможность взаимодействия концевых амино- и амидогрупп ПАК с непредельными связями ТМАК. Все это в совокупности приводит к образованию межцепных сшивок в полимерной матрице и к формированию трехмерной структуры покрытия с повышенной адгезионной прочностью к металлическим проводникам и полиимидной подложке.

Использование предлагаемой полиимидной композиции позволяет получать на полиимидной пленке с нанесенным на нее функциональным металлическим рисунком защитное покрытие с высокой адгезией и хорошей эластичностью, что приводит к повышению коррозионной стойкости функциональных металлических рисунков на полиимидной пленке.

По сравнению с прототипом, содержащим полиаминокислоту и олигоимид на основе *bis*-малеинимида и гидроксиламина, возрастают

эластичность и адгезия (судя по числу перегибов на 180° при радиусе перегиба 0,1 мм) в 5–7 раз, а коррозионная стойкость металлических проводников (судя по падению их удельной электропроводности после пребывания в камере влажности на протяжении 10 сут) примерно в 10 раз.

Следует отметить, что без использования защитного покрытия функциональные медные рисунки на полиимидной пленке выдерживают без отслаивания меди от полиимидной пленки не более 2–2,5 перегибов на 180° при радиусе перегиба 0,1 мм, а удельная электропроводность медного покрытия толщиной 25–30 мкм уменьшается после пребывания в камере влажности в течение 10 сут в 20 раз.

Водостойкая эпоксидная композиция. Задачей разработки являлось снижение водопоглощающей способности, повышение водостойкости, адгезионной прочности, а следовательно, долговечности формируемого покрытия из водостойкой эпоксидной композиции, которая может быть использована в системах антикоррозионной защиты металлических поверхностей, подвергающихся постоянному или периодическому воздействию атмосферной влаги или водной среды в процессе эксплуатации (инженерные и гидротехнические установки, портовые сооружения, морская техника).

Поставленная задача была достигнута тем, что в водостойкую эпоксидную композицию, включающая эпоксидную смолу, отвердитель, органический растворитель, дополнительно вводилась тетрамаалеамидокислота.

Экспериментально установлено, что использование любого из компонентов предлагаемой композиции в отдельности либо попарно (тетрамаалеамидокислота и эпоксидный олигомер, тетрамаалеамидокислота и полиамидный олигомер, эпоксидный олигомер и полиамидный олигомер) не обеспечивает улучшения водостойкости формируемого защитного покрытия. Эффект придания эпоксидной композиции защитных свойств, превосходящих по водостойкости, адгезионной прочности и водопоглощающей способности покрытия на основе эпоксидной композиции прототипа, достигается только при использовании всех трех предлагаемых компонентов в совокупности и в установленных экспериментально соотношениях.

Очевидно, использование этих трех компонентов позволяет в условиях отверждения формировать в системе полимера сетчатую структуру, степень структурирования которой определяется количественным соотношением компонентов при их заявляемом качественном составе. Следует отметить, что тетрамаалеамидокислота, помимо активных амидо- и карбоксильных функциональных групп, содержит в своем составе непредельные фрагменты, которые дополнительно могут усиливать адгезион-

ное взаимодействие формируемого покрытия с металлической поверхностью, значительно сказываясь на улучшении защитных свойств полимерного слоя [1].

В процессе отверждения предлагаемой водостойкой эпоксидной композиции, содержащей тетраамлеамидокислоту в качестве модификатора, возможно протекание ряда взаимообусловленных и конкурирующих реакций. Так, тетраамлеамидокислота может усиливать эффект сшивания эпоксидной смолы отвердителем за счет дополнительных реакций взаимодействия амидо- и карбоксильных групп модификатора с эпокси- и гидроксильными группами эпоксидного олигомера.

В результате эти процессы обуславливают более эффективное структурирование в системе предлагаемой олигомерной композиции, формирование более плотной густо сшитой сетчатой структуры покрытия, приводя к улучшению адгезионных свойств, повышению водостойкости, атмосферной влагостойкости и снижению водопоглощения.

В табл. 2 представлены защитные и адгезионные свойства для различных примеров исполнения.

Заключение. В результате проведенных усовершенствований рецептуры эмали ПФ-115 удалось снизить время сушки более чем в 12 раз, при этом твердость покрытий увеличилась на 67,7%, контрольные показатели прочности пленки при ударе и адгезии не ухудшились.

Нанесение защитного покрытия из предлагаемой полиимидной композиции значительно улучшает свойства функциональных металлических рисунков: адгезию в 5–7 раз, коррозионную стойкость примерно в 10 раз, эластич-

ность в 11–13 раз, электропроводность после климатических испытаний в 10 раз.

Таблица 2

Преимущества разработанной водостойкой эпоксидной композиции

Параметр	Показатель			
	Содержание тетраамлеамидокислоты в предлагаемой композиции, мас. %			Композиция прототипа
	1,68	2	3,361	
Водостойкость при 100°C, ч	18	20	30	10,5
Адгезия к стали, см, не более*	10	11	16	3
Адгезия к меди, см, не более	9	8	12	2,5
Водопоглощение при достижении равновесия, %	0,5	0,7	0,4	4,0

* Адгезия определялась методом решетчатых надрезов с обратным ударом в соответствии с ГОСТ 15140–780.

Разработанная водостойкая эпоксидная композиция позволяет снизить водопоглощение покрытий в 10 раз, значительно улучшить водостойкость, адгезию к меди и стали.

Литература

1. Чернин, И. З. Эпоксидные полимерные композиции / И. З. Чернин. – М.: Химия, 1982. – 320 с.