

УДК 620.193

С.В.НЕСТЕРЕНКО, канд. техн. наук, Т.П.НАТ

Харьковский национальный университет городского хозяйства имени А.Н.Бекетова

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА БАЗЕ ХИМСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ И ОТХОДОВ КОКСОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Рассмотрено влияние добавок полимеров бензольного отделения и ингибитора коррозии – ксантанового водорода на стойкость лакокрасочных систем на основе химстойких материалов (эпоксидные смолы, перхлорвиниловые смолы). Установлено, что указанные добавки улучшают реологические и защитные свойства лакокрасочных систем в средах, моделирующие условия эксплуатации в атмосферных условиях коксохимического производства.

Розглянуто вплив домішок полімерів бензольного відділення та інгібітора корозії – ксантанового водню на стійкість лакофарбових матеріалів, які одержані на основі хімістійких матеріалів (епоксидної смоли, перхлорвінілової смоли). Показано, що вищевказані добавки покращують реологічні та захистні властивості лакофарбових систем в середовищах, які моделюють умови експлуатації в атмосфері коксохімічного виробництва.

Effects of added polymers of benzene group and corrosion inhibitor, xanthan hydrogen, on the stability of coating systems based on the epoxy and perchlorovinyl resins have been studied. It has been found that such additives improve rheological and protective properties of coating systems in the media, which simulate atmospheric conditions of coke-chemical industries.

Ключові слова: лакокрасочные материалы, ксантановый водород, химстойкие покрытия, ток коррозии, модифицирование.

Известно, что химическая стойкость лакокрасочных покрытий определяется сплошностью защитных пленок и составом исходных мономерных составляющих. Модифицированные лакокрасочные материалы получают на основе химстойких связующих (эпоксидные смолы, перхлорвиниловые смолы) [1,2]. Использование коксохимических продуктов, а также ингибиторов коррозии (ксантановый водород) существенно влияют на реологические свойства лакокрасочных систем [2]. Целью данной работы является исследование коррозионной стойкости лакокрасочных систем, содержащих эпоксидные или перхлорвиниловые связующие, полимеры бензольного отделения и добавки ксантанового водорода.

Все образцы покрытий лакокрасочных материалов были получены на опескоструенных стальных подложках из Ст. 3 размером 50×150×1 мм (для лабораторных исследований) и 148×210 мм (для натурных испытаний).

Сравнительный вариант защитного покрытия – так называемый стандартный вариант, как видно из табл. 1, выполнен восьмислойной

системой на основе химстойких материалов, которые были нанесены методом пневматического распыления. В лабораторных условиях системы защитных покрытий подвергали ускоренным испытаниям по циклу «Умеренный климат», по ГОСТу 6992-88.

Защитные покрытия были также испытаны ускоренно на термостарение при температуре $+80^{\circ}\text{C}$ и морозостойкость при -30°C , а светостарение – при облучении двумя ртутными лампами ПРК-2И, дающие мощный поток УФ излучения в течение 920 часов в атмосфере с относительной влажностью 90-98% и температуре $15-20^{\circ}\text{C}$. Кроме этих испытаний образцы подвергли экспозиции в лабораторных условиях в воде. 3%-ном водном растворе хлористого натрия.

Пригодность составленных лакокрасочных композиций оценивали с помощью физико-механических показателей (удар, изгиб, адгезия, пенетрация) в соответствии с ГОСТами 4763-83, 6856-83: химическую сопротивляемость определяли ускоренными испытанием опытных образцов покрытий в камере искусственной погоды ИП 1-3 и в натурных испытаниях. Электрохимические испытания защитных покрытий проводили методом снятия потенциостатических кривых, емкостно-оммические измерения, определения токов короткого замыкания. Стойкость к воздействию ультрафиолетового излучения проводили с помощью ламп ПРК-2М в камере искусственной погоды ИП-1-3. Снятие потенциостатических кривых и определения токов короткого замыкания проводили на потенциостатах П-5827 и П-5827 М и на амперметрах М-254, М-2038 и М-95 соответственно. Емкостно-оммические измерения осуществляли с помощью моста переменного тока Р-568 в цилиндрической ячейке с 3% раствором хлористого, куда погружали рабочий электрод из Ст. 3, защищенный лакокрасочным покрытием и вспомогательный электрод из платиновой проволоки. Измерения выполнены при температуре 18°C и частоте 1 кГц.

Лакокрасочные композиции, составленные на основе препарированных полимеров, эпоксидных смол и ксантанового водорода, показавшие высокие защитные свойства при испытании ускоренными электрохимическими методами, представлены в табл. 1.

Электрохимические исследования вышеуказанных систем были проведены методом измерения тока короткого замыкания и ускоренными электрохимическими методами. Данные испытаний представлены в табл. 2. В таблице приведены данные для систем защитных покрытий, которые испытывали в 3%-ном растворе хлористого натрия без предварительной экспозиции в агрессивной среде, сразу после нанесения на стальные подложки (Ст. 3) и сушки. Анализ показывает, что наиболее стойкими должны быть наименее пористые покрытия

систем № 1 и № 2, которые были взяты для дальнейших испытаний. Испытания состояли в том, что металлические образцы с покрытиями месяц экспонировали в 3%-ном растворе хлористого натрия, периодически снимая потенциостатические кривые [2].

Таблица 1 – Варианты составов защитных покрытий на основе химстойких материалов

№ вариантов	Состав защитного покрытия	Соотношение компонентов	Количество слоев	Толщина покрытия, мкм
1	ЭД-20:ППБО	60:40	5	140
2	ПСХ-ЛС:ППБО	70:30	5	80
3	ХСПЭ:ППБО	20:80	4	110
4	ХС-868	100	2	150
	ХВ-785	100	4	
	ХВ-784	100	2	
5	ППБО:КВ	50:50	4	60
6	ППБО:КВ	50:50	4	60

Примечание: в состав каждой системы защитных покрытий вводили 15% алюминиевой пудры ПАК-4.

Таблица 2 – Результаты испытаний систем защитных покрытий на основе ПБО

Система № п/п	№ 1 ЭД-20+ПБО	№ 2 ПСХ-ЛС+ПБО	№ 3 ХСПЭ+ПБО	№ 4 ХС-068, ХВ-785, ХВ-784
Ток короткого замыкания	0,042 мкА	0,1 мкА	0,18 мкА	0,105 мкА
Пористость	0,002%	0,005%	0,009%	0,0052 %
Ток коррозии	$0,067 \cdot 10^{-6}$ А	$8,8 \cdot 10^{-6}$ А	$39,8 \cdot 10^{-6}$ А	-
Скорость коррозии	0,0008 мм/год	0,102 мм/год	0,37 мм/год	-
Суммарная толщина покрытия	140 мкм	80 мкм	110 мкм	150 мкм

Приведенные испытания показали достаточную стабильность и стойкость защитных покрытий системы № 1 через месяц экспозиции в агрессивной среде ток коррозии для этой системы составил 2,5 мкА, что соответствует скорости подпленочной коррозии 0,029 мм/год (для незащищенной стали Ст. 3 в том же растворе хлористого натрия – порядка 2 мм/год, а для стали Ст.3 под химстойким лаком – 0,033 мм/год. Система же № 2 за месяц испытаний в агрессивной среде дает такие высокие значения токов и скоростей подпленочной коррозии (ток коррозии – 23 мкА, скорость коррозии – 0,27 мм/год), что была за месяц ускоренных испытаний полностью разрушенной.

Влияние ксантанового водорода на защитные свойства покрытий лакокрасочных композиций, составленных на основе химстойкого связующего и полимеров бензольного отделения, изучали ускоренными

электрохимическими методами. Исследованию подвергали нижеуказанные системы: ХВКВ (лак ХВ-784: ксантановый водород / КВ / = 1:1) (2 слоя); ХВКВПБО (лак ХВ-784:КВ:ПБО = 1:2:1) (2 слоя); КВПБО (КВ:ПБО = 1:1) (2 слоя).

Покрyтия наносили методом окунания на образцы из Ст. 3 в два слоя. Толщина покрытия по ИТП-1 была порядка 150-200 мкм. Каждый слой покрытия сушили одни сутки, при температуре 16-18⁰С. Агрессивной средой для испытания покрытий служил 3%-ный раствор хлористого натрия [3].

Испытаниям подвергали не менее 3-х образцов каждой серии покрытий, значения токов и скоростей коррозии, тока короткого замыкания, сопротивления и емкости усредненные. На основании потенциодинамических исследований построены поляризационные кривые. Процесс старения систем защитных покрытий исследовали в течение длительного времени. После снятия потенциодинамических кривых на образцах со свеженанесенным покрытием, последние в течение месяца экспонировали в 3%-ном растворе хлористого натрия. Затем вновь были сняты потенциодинамические кривые и образцы в течение года экспонировали над 3%-ным раствором хлористого натрия. Затем вновь были сняты потенциодинамические кривые и определены сопротивление, емкость и ток короткого замыкания (I_{кз}), а также рассчитана по току короткого замыкания Ст. 3 без покрытия для образца площадью 1 см², что составило 2 мА. Поскольку для всех испытаний окрашивали образцы с площадью поверхности 1 см², то пористость определяли из соотношения:

$$СП = \frac{I_{кз} \cdot 100}{I_{кз \text{ без покрытия}}},$$

где СП – сплошность покрытия, %; I_{кз} – ток короткого замыкания металла с защитным покрытием, А; I_{кз без покрытия} – ток короткого замыкания металла без защитного покрытия, А.

Полученные данные приведены в табл. 3. Затем образцы испытывали на светостойкость в аппарате ИП-1-3 в течение 112 часов. После ультрафиолетовых испытаний были сняты потенциостатические кривые и рассчитаны токи и скорости коррозии (табл. 4). Полный спектр потенциостатических кривых для систем 1-3 представлен на рис. 1-3. Анализ поляризационных кривых показывает, что старение покрытия ХВКВ протекает равномерно (рис. 1). Скорость старения велика в первый месяц испытаний, но затем процесс идет медленнее, что очевидно связано с ингибирующим действием пигмента (КВ). при этом сплошность покрытия не нарушается. Покрытие несущественно разрушается

под воздействием ультрафиолета (табл. 3 и 4). Наибольшее разрушение получила система 2, которая содержит два связующих: лак ХВ-784 и ПБО. Очевидно, введение в систему непрепарированных полимеров затрудняет пленкообразование, за счет плохой их совместимости. Если в первой стадии эксперимента скорости подпленочной коррозии системы 2 еще соизмеримы со скоростями подпленочной коррозии в системе 1 в тот же период, то затем они резко возрастают.

Таблица 3 – Результаты испытаний систем защитных покрытий на основе ПБО

Характеристика / Вид системы	Свеженанесенное покрытие в 3% NaCl	Покровие через месяц исп. в 3% NaCl	Покровие через год исп. в 3%NaCl	I кА, А пористое	Сопротивление, R, Ом	Емкость, С, μF
	I _{кор} (А·10 ⁻⁶), К (мм/год)·10 ⁴					
ХВКВ	0,0048 5,7	0,00451 4,75	0,00426 4,97	0,2·10 ⁻⁶ 0,01%	50000	0,02
ХВКВПБО	0,000403 0,043	10,0156 1,4	0,11 17,0	22,8·10 ⁻⁶ 1,4%	8086	0,4556
ЭД-20	0,1439	0,0504	0,0009	0	110010	0,000785
ПБО	13,0	5,27	0,105	0%		

Таблица 4 – Характеристики защитных систем 1-3 после 112 часов ультрафиолетового воздействия

Характеристика	ХВКВ	ХВКВПБО	КВПБО
Ток коррозии, А	0,1·10 ⁻⁴	1,2·10 ⁻⁴	0,28·10 ⁻⁴
Скорость коррозии, мм/год	0,117	1,4	0,335

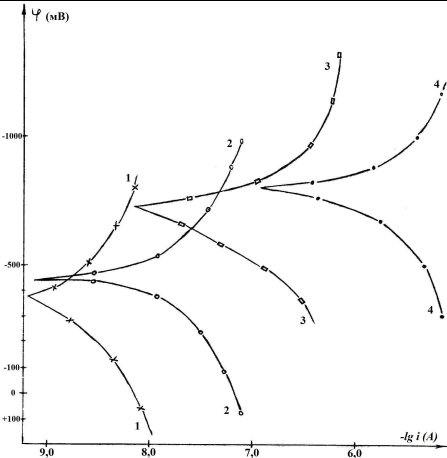


Рис. 1 – Поляризационные кривые углеродистой стали, защищенной покрытием ХВКВ в 3%-ном растворе NaCl при 20°C: 1. До испытаний; 2. После выдержки в растворе (τ = 1 м-ц); 3. После выдержки над раствором (τ = 1 год); 4. После облучения ПРК-2М (τ = 112 часов)

Ультрафиолет стимулирует разрушение покрытий (рис. 1, 2) [4]. Поэтому была исследована система 3, содержащая лишь одно связующее – ПБО. В начальной стадии эксперимента наблюдается некоторое снижение скоростей коррозии, которое затем стабилизируется при дальнейшем нахождении покрытий в агрессивной среде (рис. 3, кривые 1-3). Из всех исследованных систем эта оказывается наиболее химически стойкой, что подтверждают емкостно-оммические измерения и ток короткого замыкания (табл. 3). Очевидно, такой состав покрытия (система 3) способствует улучшению его защитных свойств во времени, так как сами продукты коррозии через год испытаний полностью блокируют поверхность и ликвидируют пористость покрытия (0% - табл. 3), что приводит к «перерождению» защитной композиции. Однако, как показали испытания, под воздействием ультрафиолета связующие ПБО быстро разрушается (рис. 3, кривая 4), что подтверждают данные работы [5]. Из приведенного материала следует, что покрытия, полученные из необработанных полимеров бензольного отделения, несмотря на свою химическую стойкость, имеют неудовлетворитель-

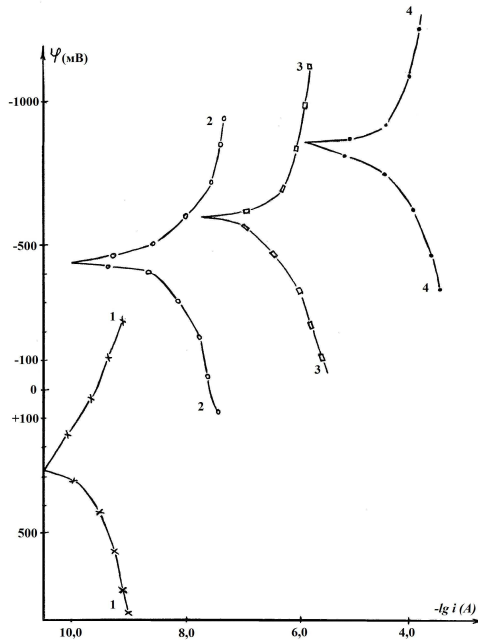


Рис. 2 – Поляризационные кривые углеродистой стали, защищенной покрытием ХВКПБО в 3%-ном растворе $NaCl$ при $20^{\circ}C$: 1. До испытаний ($\tau = 0$); 2. После выдержки в растворе ($\tau = 1$ м-ц); 3. После выдержки над раствором ($\tau = 1$ год); 4. После облучения ПРК-2М ($\tau = 112$ часов)

ные физико-механические свойства. Таким образом, эпоксидные и перхлорвиниловые полимерные композиции, модифицированные препарированными полимерами бензольного отделения коксохимзаводов и ксантановым водородом являются вполне приемлемыми вариантами защитных покрытий, которые, обладая высокой химической стойкостью. Использование их при антикоррозионной защите обеспечит долговременную защиту металла в конструкциях и оборудовании, эксплуатирующихся в атмосферных условиях коксохимического производства.

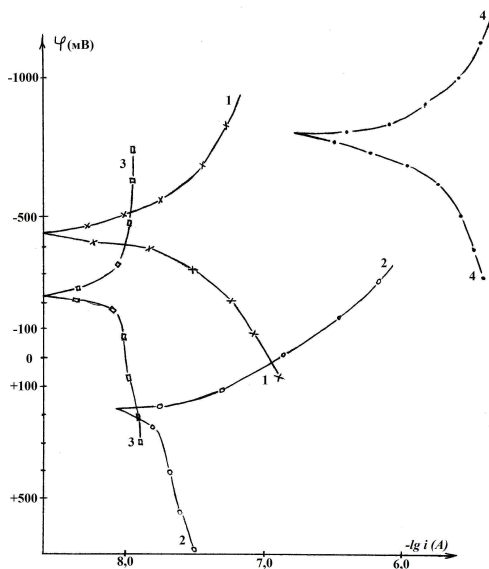


Рис. 3 – Поляризационные кривые углеродистой стали, защищенной покрытием КВПБО в 3%-ном растворе $NaCl$ при $20^{\circ}C$: 1. До испытаний ($\tau = 0$); 2. После выдержки в растворе ($\tau = 1$ м-ц); 3. После выдержки над раствором ($\tau = 1$ год); 4. После облучения ПРК-2М ($\tau = 112$ часов)

1. Тищенко Г.П. Исследование химической стойкости эпоксидных покрытий, наполненных базальтовой чешуей / Г.П. Тищенко, А.В. Онищенко, О.А. Падалко // Вопросы химии и химической технологии. – 2009. – № 2. – С. 166-169.

2. Антикоррозионная защита оборудования отрасли: учебное пособие / Г.П. Тищенко и др. – Днепропетровск: УГХТУ, 2003. – 139 с.

3. Айзенфельд Н.В. Борьба с коррозией в химической и нефтеперерабатывающей промышленности / Н.В. Айзенфельд, А.И. Красильщиков. – М.: Машиностроение, 1968. – С. 52.

4. Hawkins W.L. The Appl. Polymer Sei. – 1998. – № 28. – Р. 439-441.

5. Лакокрасочные материалы и их применение / В.М. Глушкин, С.В. Борисова, О.В. Варенье и др. – 2001. – № 3. – С. 59-61.

Получено 29.10.2013