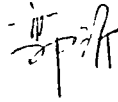


На правах рукописи

05.17.09.1997

Го И



**ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПОРОШКОВЫХ
ЭПОКСИДНЫХ КРАСОК С УЛУЧШЕННОЙ
АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТЬЮ К ПОВЕРХНОСТИ
СТАЛИ**

(Специальность 05.17.09 - Технология лаков, красок и
покрытий)

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург
1997

Работа выполнена в Санкт-Петербургском Государственном Технологическом институте (Техническом университете).

Научный руководитель :

доктор технических наук,
профессор

Научный консультант :

кандидат технических наук

ЯКОВЛЕВ

Анатолий Дмитриевич

ГАРИНОВА

Галина Николаевна

Официальные оппоненты :

доктор технических наук,
профессор

кандидат технических наук

Мишаканов

Сурен Саркисович

Кулчкэв

Владимир Семенович

Ведущая организация:

Акционерное общество "Научно -
производственная фирма Пинметг" (г. Санкт-Петербург)

Защита состоится "14" июня 1997 года в "14" час. в ауд. ___
на заседании диссертационного совета Д.063.25.08 в Санкт-
Петербургском Государственном Технологическом институте
(Техническом университете).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-
Петербургского технологического института.

Замечания и отзывы по данной работе в 1 экз., заверенные пе-
чатью, просим отправлять по адресу: 198013 Санкт-Петербург,
Московский пр., 26. Технологический Институт, Ученый Совет.

Автореферат разослан "16" мая 1997 года.

Ученый секретарь

Диссертационного совета

Д. 063.25.08 к.х.н.

Дувакина Н.И.

Общая характеристика работы

Акт, актуальность работы. Развитие промышленности на современном этапе обуславливает дальнейшее повышение требований к качеству и надежности защиты металлоизделий и сооружений от коррозии, внедрение новых экономичных технологий, использование эффективных экологически безопасных материалов. Этим требованиям отвечают порошковые эпоксидные краски, не содержащие в своем составе летучих компонентов.

Покрытия на их основе характеризуются высокой исключительной адгезионной прочностью, химической стойкостью, хорошими физико-механическими свойствами. Тем не менее, при эксплуатации в условиях повышенной влажности и в водной среде адгезионная прочность покрытий из промышленно выпускаемых красок снижается нередко до нуля, что приводит к коррозии и преждевременному выходу защищаемых изделий из строя.

Одним из распространенных способов стабилизации адгезии - модификация покрываемой поверхности веществами - аппретами, способными химически и физически взаимодействовать с металлом и полимером покрытия. Многие из таких модификаторов, рекомендованных под покрытия из жидких красок, по тем или иным причинам (нетехнологичность, высокая летучесть, низкая термостойкость, токсичность, повышенная стоимость и другие) не пригодны в технологии покрытий из порошковых лакокрасочных материалов.

Несмотря на обилие работ по модификации и аппретированию поверхности металлов до сих пор остается открытым вопрос о принципах их подбора под конкретные виды покрытий. При этом не всегда учитывается природа активных центров поверхности металла и характер взаимодействия полимера с модифицированной поверхностью. Между тем только с учетом этих факторов можно целенаправленно решать задачи модификации поверхности и получать адгезионнопрочные, долговечные покрытия. Именно эти вопросы были предметом рассмотрения в диссертации.

Цель работы - выбор веществ - модификаторов поверхности стали и разработка технологии получения покрытий на эпоксидных красках с высокой и стабильной адгезионной прочностью.

В работе решались следующие задачи:

- выбор водорастворимых модификаторов и изучение их взаимодействия со стальной поверхностью и эпоксидполимером;

- исследование влияния модификации поверхности на величину и стабильность адгезии оксидных покрытий в воде;
- изучение противокоррозионных и других свойств покрытий, полученных с применением модификаторов поверхности;
- выдача рекомендаций по технологии получения оксидных покрытий с улучшенными адгезионной прочностью и защитными свойствами.

Научная новизна. Показана способность водорастворимых феноло- и карбамидоформальдегидных олигомеров и акрилатного сополимера адсорбироваться на поверхности стали. Адсорбция олигомеров проходит по кислотным центрам поверхности и носит необратимый характер; она усиливается при подкислении поверхности (обработке ортофосфорной кислотой). Карбоксилсодержащий акрилатный сополимер адсорбируется по основным центрам, что особенно проявляется при щелочной обработке (обезжиривании) поверхности.

Установлен эффект увеличения и стабилизации адгезии оксидных покрытий в воде при нанесении их на модифицированную поверхность стали. Указанный эффект доказан и объяснен необратимой адсорбцией адгезива-модификатора на поверхности металла, с одной стороны, и химическим взаимодействием оксидно-лигандного центра с модифицированной поверхностью с другой.

Результатами коррозионных испытаний подтверждено значительное улучшение защитных свойств покрытий из оксидных порошковых красок при их нанесении на модифицированную поверхность стали. Показано, что определяющая роль при этом принадлежит адгезии.

Практическая ценность. Предложены новые, ранее не изученные водорастворимые модификаторы поверхности стали. Их доступность, доступность, исключительность применения, малый расход; процесс модификации легко вписывается в общепринятую технологию подготовки металлоизделий водными составами. Разработана технология окрасивания поверхности стали порошковыми оксидными красками, позволяющая получать покрытия с высокой адгезионной прочностью и улучшенными защитными свойствами в воде и водных средах. Разработанную технологию предлагается использовать, в первую очередь, для защиты труб.

Апробация работы. Результаты работы обсуждались на "Восьмой международной конференции молодых ученых" - Ка-

заны, 1996 и научных семинарах кафедры Санкт-Петербургского Технологического института, 1995, 1996гг.

Публикации. По материалам диссертации имеется три публикации.

Структура и объем работы. Диссертация включает введение (2 стр.), обзор литературы (32 стр.); методическую часть (10 стр.); результаты исследований и их обсуждение (44 стр.), изложенные в разделах экспериментальной части работы; выводы (2 стр.), список литературы (172 наименования) и приложения (программа для ЭВМ, акт испытаний) (6 стр.). Работа изложена на 117 стр. машинописного текста и содержит 14 рисунков и 18 таблиц.

Объекты и методы исследований. В качестве основного материала для получения эпоксидных покрытий служила порошковая краска 64-1-88 производства ОАО "НПФ Пигмент" (ТУ 301-10-0-300-89), предназначенная для защиты магистральных трубопроводов. При получении из нее покрытий использовали образцы стали марок Ст 3 и 08кп.

Модификаторами служили водорастворимые фенолоформальдегидный олигомер (ФФО) марки СФЖ-3014 (ГОСТ 26907-75), карбамидоформальдегидный олигомер (КФО) марки КФ-МТ-15 (ТУ 6-06-12-88) и акрилатный сополимер (АС) АК-623 (ТУ 6-01-24-72-83).

Олигомеры имели следующую характеристику:

	<i>СФЖ-3014</i>	<i>КФ-МТ-15</i>
<i>Молекулярная масса</i>	600	410
<i>Вязкость по ВЗ-4, с</i>	240	75
<i>Содержание сухого вещества, %</i>	52	66
<i>pH</i>	8,1	7,8

Акрилатный сополимер - продукт взаимодействия бутилакрилата, метилакрилата и акриловой кислоты, использовали в виде водного раствора аммонийной соли, концентрация 22%, кислотное число 0,5 мг КОН/г.

Адсорбцию олигомеров определяли по зависимости концентраций в исходном и равновесном растворах, об изменении концентрации судили по коэффициенту рефракции растворов.

Характер взаимодействия модификаторов с поверхностью оценивали по распределению кислотно-основных центров адсор-

бции, немодифицированной и модифицированной поверхности методом химического анализа и по изменению спектральных полос отражения методом адсорбционной ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием.

Совместимость эпоксидного пленкообразователя с модификаторами определяли путем измерения оптической плотности смешанных пленок. О взаимодействии между эпоксинолиномером (ЭО) и ФФО судили по содержанию геле-фракции в пленках, сформированных из этих композиций.

Для оптимизации процесса модификации стальной поверхности с помощью АС использовали математическое планирование - метод полного факторного эксперимента с крутым восхождением.

Состояние поверхности до и после модификации оценивали по величине краевого угла смачивания водой.

Адгезионную прочность покрытий определяли методом отслаивания подложки от покрытия под углом 180° на разрывной машине ГМИ-5 со скоростью 0,07 м/мин. (покрытие армировали тканью).

Стабильность адгезионной прочности оценивали двумя методами: по подъему жидкости (воды) на границе раздела фаз пленка-металл и по усилению отслаивания стальной фольги от пленки через определенные промежутки времени экспозиции образцов в воде при комнатной температуре, а также при циклических воздействиях воды с температурой 80°C - 6 час. и комнатной - 18 час. В последнем случае испытывали образцы в виде полос шириной 10мм с незащищенными краями.

Прочность покрытий при ударе определяли на приборе У-2 по методике УралНИТИ. Определение стойкости покрытий к ускоренному катодному отслаиванию осуществляли на специально сконструированной ячейке по методике УралНИТИ.

Определение других свойств покрытий проводили согласно ГОСТ и методам, используемым в лакокрасочной промышленности.

Основное содержание работы.

1. Влияние способа подготовки поверхности стали на адгезионную прочность покрытий.

Известно, что адгезионная прочность покрытий во многом определяется состоянием поверхности металла, которое в свою

очередь зависит от способа ее подготовки (обезжиривания, конверсионной и другой обработки).

В данной работе исследовали влияние на адгезионные свойства эпоксидных покрытий слоев обезжиривания и фосфатной обработки поверхности. Были проверены два способа обезжиривания: по методу растворителя - трихлорэтилена и щелочного состава КМ-1 и испытаны четыре состава для фосфатной обработки: 1%-ный раствор H_3PO_4 , фосфатный состав М-1120, состав для аморфного фосфатирования Сульфат-П и трифосфатный состав для холодного фосфатирования. Обезжиривание и фосфатную обработку образцов Ст 08кп проводили способом окунания при комнатной температуре (варианты 1, 3, 4, 5) и при $60^\circ C$ (варианты 2, 6). Образцы после обработки водными составами промывали и высушивали. После этого на них способом электростатического распыления наносили порошковую эпоксидную краску. Покрытия (толщина 160-120 мкм) отверждали при $130^\circ C$ в течение 20 мин. и подвергали испытанию.

На рис. 1 приведены данные по изменению адгезионной прочности покрытий в воде при разных способах подготовки поверхности. Как видно из рис. 1, проверенные способы обезжиривания не оказывают влияния на адгезионные свойства покрытий. Фосфатная обработка поверхности, независимо от применяемого состава, приводит к повышению адгезионной прочности, она увеличивается с 1000 до 1200-1300 Н/мм. Однако во всех случаях длительная стабилизация адгезии не обеспечивается. Адгезионная прочность покрытий снижается и достигает нулевых значений через 28-47 сут пребывания в воде - в случае фосфатированных образцов и через 17-20 сут - не фосфатированных.

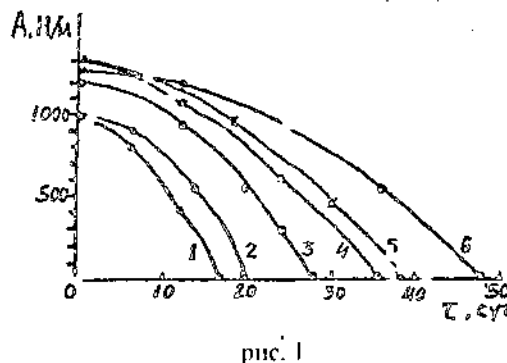


рис. 1

Изменение адгезионной прочности покрытия при разных способах подготовки поверхности.

Поверхность обработана: 1- раствором щелочи; 2- составом КМ-1; 3- H_3PO_4 ; 4- составом М-1120; 5- составом для холодного фосфатирования; 6- составом для фосфатирования "Сульфат-П".

2 Обработка поверхности стали водорастворимыми модификаторами.

Для стабилизации адгезии в теплолужении лакокрасочными покрытиями широко используются модификацию поверхности металлов. Известно, что эффективность действия модифицирующих веществ зависит от их способности адсорбироваться на металлической поверхности и блокировать ее активные центры. При этом не следует достигаться гидрофобизация поверхности, что обеспечивает ее лучшее смачивание водорастворимыми составами.

Согласно современным представлениям, поверхность твердых веществ (металлов, оксидов) бифункциональна, поскольку представляет совокупностью центров Лангмюра и Бренстеда как кислотного, так и основного характера.

В связи с вышесказанным и учитывая эволютические соображения, в данной работе в качестве модификаторов применяли водорастворимые ФФО и КФО, содержащие в своем составе метильные группы, и АС, имеющий карбоксильные группы. Исходя из химического строения, такие вещества должны эффективно адсорбироваться на кислотных или основных центрах поверхности соответственно.

Поэтому одним из этапов работы являлось изучение характера активных центров поверхности стали исходной и после кислотной обработки.

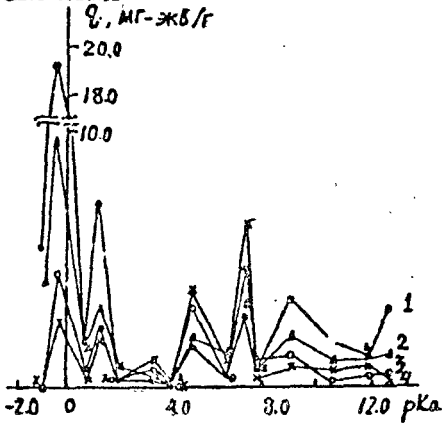
2.1. Определение кислотно-основных центров поверхности

Оценку характера распределения кислотно-основных центров проводили на модельной системе порошке $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ методом индикаторного анализа с применением спектрофотометра СФ-26. Для изменения соотношения кислотно-основных центров порошок $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ предварительно промывали и прокаленный при 400°C обрабатывали в течение 15 мин. при комнатной температуре ортофосфорной кислотой разной концентрации (от 0,5 до 5,0%), после чего его промывали водой до нейтральной реакции промывных вод.

Полученные спектры распределения центров адсорбции (РЦА) приведены на рис.2.

Из рис.2 видно, что исходная поверхность $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ характеризуется наличием как кислотных, так и основных центров.

Обработка оксида железа Fe_2PO_4 усиливает кислотный характер поверхности. Так снижается интенсивность пиков в интервале рКа от -0,9 до -0,3 (область основных центров Льюиса) и в интервале от +7,3 до +12,8 (область оснований Бренстеда). Одновременно усиливаются пики рКа от +2,1 до +7,1 (область кислот Бренстеда).



Распределение центров адсорбции (в мл-экв/г) на поверхности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Вид поверхности: 1- исходная; 2,3,4- обработанная H_3PO_4 с концентрацией 0,5, 1,0 и 5,0% соответственно

рис. 2.

При увеличении концентрации кислоты, использованной для обработки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, изменение интенсивности указанных пиков проявляется в большей степени.

2.2. Изучение адсорбции олигомерных модификаторов на поверхности стали.

Известно, что характер адсорбционного взаимодействия модификатора с металлом определяет адгезионные свойства полимерного покрытия. Поэтому была изучена адсорбция выбранных модификаторов на поверхности стали. Опыты по адсорбции проводили как на образцах в виде пластин, так и на модельной системе-пористке $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В качестве адсорбата использовали ФФО и КФО. Так как адсорбционная способность веществ зависит от их поверхностной активности, предварительно опудривали поверхность натяжением растворов олигомеров.

Исследования показали, что в области концентраций ФФО и КФО в водных растворах от нуля до 20,0% их поверхностное натяжение изменяется от 72,4 до 65-67 мДж/м². Это говорит о том,

что указанные олигомеры обладают низкой поверхностной активностью и не относятся к группе ПАВ.

Для изучения адсорбции применяли 1%-ные растворы олигомеров. Продолжительность адсорбционного равновесия устанавливали опытным путем, от 30 минут.

Степень адсорбции олигомеров на порошке α -Fe₂O₃ определяли рефрактометрически; одновременно об адсорбционном взаимодействии с поверхностью судили по ИК-спектрам отражения.

В табл. I приведены данные о величине адсорбции олигомеров на поверхности оксида железа - исходной и обработанной 1%-ным раствором H₃PO₄.

Таблица I

Адсорбция (A) олигомеров на поверхности α -Fe₂O₃

Олигомер	Исходная поверхность		Поверхность, обработанная H ₃ PO ₄	
	A · 10 ⁴ , г/г	A · 10 ⁶ , г/м ²	A · 10 ⁴ , г/г	A · 10 ⁶ , г/м ²
СФМ-301	5,90	4,90	8,29	8,13
КФМ-Т-15	3,00	2,94	6,70	6,57

Из табл. I видно, что оба олигомера, не будучи по своей природе ПАВ, в определенной степени адсорбируются на исходной (необработанной) поверхности α -Fe₂O₃. При этом адсорбционная способность ФФО оказалась выше, чем КФО. При обработке оксида H₃PO₄ степень адсорбции в своих случаях возрастает. Это может быть объяснено появлением на поверхности дополнительных центров.

Адсорбцию методом ИКС изучали лак на металлических пластинах, так и на порошке α -Fe₂O₃ (рис. 3).

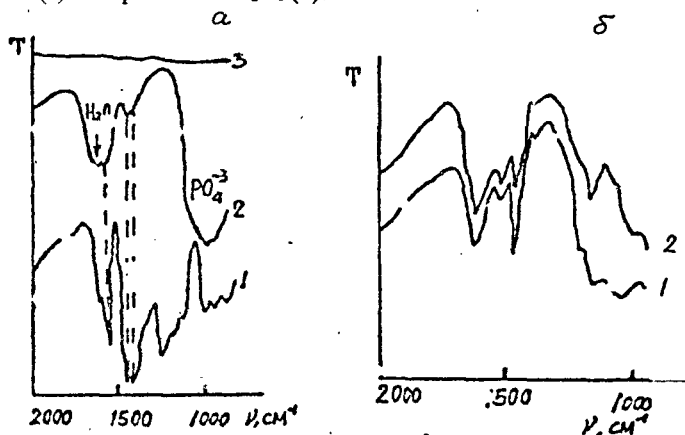
На рис. 3а представлены ИК-спектры ФФО (кривая 1) и его адсорбционных слоев на стали, обработанной H₃PO₄ (кривая 2) и без обработки (конная 3).

В спектре ФФО в интервале частот 1400-1600 см⁻¹ наблюдаются две полосы поглощения, характерные для колебаний замещенного ароматического ядра олигомера. Присутствие этих полос в спектре, полученном с поверхности стали, обработанной H₃PO₄, свидетельствует об адсорбции ФФО на этой поверхности. В случае образца, не подвергнутого кислотной обработке, эти полосы не обнаруживаются, вероятно, вследствие малой адсорбции.

Указанные полосы в интервале частот 1406-1600 см⁻¹ отчетливо проявляются в случае использования в качестве адсорбента как обработанного, так и не обработанного H₃PO₄ порошка α -Fe₂O₃,

удельная поверхность которого в несколько раз выше, чем у металлического образца; в последнем случае они более интенсивны (рис. 3б).

ИК-спектры ФФО и его адсорбционных слоев на поверхности стали (а) и порошке $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (б).



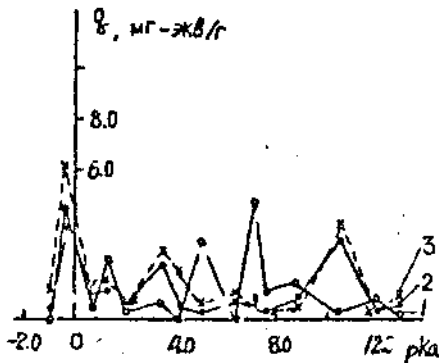
1- исходный олигомер; 2,3- адсорбционные слои на поверхности обработанной и необработанной H_3PO_4 соответственно
рис. 3.

Преимущественная адсорбция олигомеров на кислотных центрах поверхности подтверждается также данными индикаторного анализа (рис. 4).

Как видно из рисунка, обработка оксида железа ФФО вызывает снижение интенсивности пиков рКа, +1,3 и +5,0 (область кислот Бренстеда). Не исключается однако участия в адсорбционных процессах и основных центров (увеличение интенсивности пика рКа +7,15). Термообработка (нагревание при 180°C 20 мин) модифицированной поверхности, вызывающая трехкратное превращение олигомера, не приводит к изменению распределения центров адсорбции (кривая 3 полностью воспроизводит кривую 2). Сказанное позволяет предположить, что адсорбция олигомера, происходящая по кислотным центрам, уже в начальный момент носит необратимый характер.

Модификация поверхности изменяет ее энергетическое состояние. Проведенное определение краевых углов смачивания во-

до: и выявило и значительную гидрофобизацию (краевой угол смачивания увеличивается с 48° для исходной (обезжиренной) поверхности до 62-65° для модифицированной).



Распределение центров адсорбции (мг-экв/г) на поверхности $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Вид поверхности: 1- обработанная H_3PO_4 ; 2- последовательно обработанная H_3PO_4 и олигомером ФФО; 3- обработанная H_3PO_4 и олигомером и прогретой при 180°C 20 мин.

рис.4

2.3. Изучение взаимодействия эпоксиолигомера с модифицированной поверхностью.

Важным условием обеспечения высокой адгезионной прочности покрытия является наличие полимерофильности модифицированной поверхности. О характере взаимодействия модификаторов с ЭО судили по их совместности и способности к трехмерному превращению при нагревании.

Совместимость определяли по изменению оптической плотности пленок, полученных из растворов смесей ЭО и ФФО, в ятых в разных соотношениях. Опыты показали, что пленки, содержащие ФФО до 15% масс., оптически прозрачны, что свидетельствует о термодинамической совместности олигомеров.

Способность к трехмерному превращению этих смесей в условиях формирования покрытий (180°C - 20 мин.) определяют по содержанию гель-фракции в покрытиях. Установлено, что ФФО при нагревании легко переходит в трехмерное состояние (содержание гель-фракции достигает 80% и более) и взаимодействует с ЭО с образованием нерастворимого полимера. Так, при введении в композицию 20% масс. ФФО содержание нерастворимого полимера составляет 28%.

Исходя из химического строения модификаторов, можно допустить возможность аналогичного взаимодействия с ЭО и КФО.

Сказанное свидетельствует, что между слоем модификатора и ЭО в процессе формирования покрытий возможно как диффузионное, так и химическое взаимодействие. При наличии такого взаимодействия и хемосорбции модификатора на окрашиваемой поверхности можно ожидать высокой и стабильной адгезионной связи эпоксиного покрытия с металлом.

2.4. Влияние модификации поверхности на величину и стабильность адгезии покрытий в воде.

Эффективность применения модификаторов оценивали по величине исходной адгезии и ее изменению при выдержке покрытий в воде. Испытывали эпоксиные покрытия (толщиной 100-120 мкм), нанесенные на поверхность стали, подготовленную разными способами.

Применяли образцы: I - с исходной (обезжиренной) поверхностью, II - обработанной H_2PO_4 , III - модифицированной ФФО или КФО, IV - последовательно обработанной кислотой и модификатором. В табл. 2 приведены значения адгезионной прочности покрытий, полученных на этих образцах.

Таблица 2

Адгезионная прочность (А) эпоксиных покрытий.

Вариант подготовки поверхности	А, Н/м	
	модификация ФФО	модификация КФО
I	1000	
II	1200	
III	1150	1050
IV	1690	1380

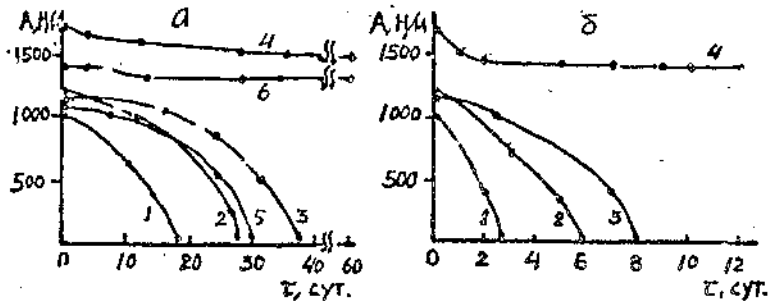
Из табл. 2 видно, что модификация поверхности стали приводит к увеличению адгезионной прочности покрытий. Особенно заметно проявляется этот эффект при последовательной обработке поверхности H_2PO_4 и модификатором. Из двух выбранных модификаторов более существенно повышает адгезию ФФО.

На рис. 5 приведены данные по изменению адгезионной прочности покрытий при экспозиции в воде при комнатной температуре (рис. 5а) и при циклических испытаниях (рис. 5б). Опыты показали, что покрытия, нанесенные на немодифицированную поверхность стали, постепенно теряют адгезию в воде. При компла-

ной температуре она достигает нулевых значений через 18 сут, при циклических и испытаниях - через 2-3 сут.

Обработка поверхности модификаторами, равно как и H_2PO_4 (без применения модификаторов), замедляет скорость падения адгезии, однако не обеспечивает полной ее стабилизации. Только последовательное применение H_2PO_4 и модификаторов дает необходимый стабилизирующий эффект. В этом случае при испытаниях отмечается скачок в снижении адгезии на 5-10%, однако затем она стабилизируется и остается примерно на одном уровне в течение всего периода испытаний при комнатной температуре - 60 суток, при циклических испытаниях - 12 суток.

Изменение адгезионной прочности эпоксидных покрытий при экспозиции в воде при комнатной температуре (а) и при циклических испытаниях (б).



Поверхность стали: 1- исходная; 2- обработанная H_2PO_4 ; 3- обработанная ФФО; 4- последовательно обработанная H_2PO_4 и ФФО; 5- обработанная КФО; 6- последовательно обработанная H_2PO_4 и КФО.

рис.5.

Как и следовало ожидать, уровень значений адгезионной прочности покрытий с модификатором ФФО во время испытаний остается более высоким, чем с модификатором КФО.

О стабильности адгезионной прочности покрытий одновременно судить по предельной величине и скорости подъема волны на межфазной границе пленка-подложка. Покрытия наносили на стальную фольгу без модификации поверхности и модифицированную ФФО. Опыты показали, что в обоих случаях имеет место проникновение воды под пленку, однако скорость V и предельная

высота ее подъема h не одинаковы: в случае покрытия, нанесенного на немодифицированную поверхность, средние значения V равны 0,8 мм/сут, h - 24 мм. В случае модифицированной поверхности эти значения оказались в 2 раза меньше, соответственно - 0,4 мм/сут и 10 мм.

Таким образом, модификация поверхности водорастворимыми ФФО и КФО обеспечивает не только повышение исходной адгезионной прочности оксидных покрытий, но и ее стабилизацию при эксплуатации в воде.

Наряду с модификаторами, адсорбируемыми на кислотных центрах поверхности, исследовали возможность применения модифицирующего агента с функциональными группами, ориентруемые на основные центры-карбоксилсодержащего акрилатного сополимера АК-623. Поскольку количество активных центров поверхности зависит от способа ее подготовки (при щелочном обезжиривании число основных центров возрастает) было рассмотрено влияние условий обезжиривания и модификации на адгезионные свойства покрытий.

При сопоставлении разных способов обезжиривания и модификации поверхности стали ясно установлено, что наиболее высокой адгезионной прочностью обладают покрытия, полученные с применением щелочного обезжиривания составом КМ-1, и при условии перевода модификатора в адсорбционный слой в нерастворимое состояние обработкой растворами солей поливалентных металлов, в частности $Al_2(SO_4)_3$ ("закрепление" модификатора).

Для оптимизации условий модификации поверхности применяли метод математического планирования эксперимента. В результате выбраны следующие параметры процесса: концентрации водных растворов модификатора и "закрепителя" 1,5 и 2,5% соответственно, продолжительность обработки растворами - 10 мин.

Определяли адгезионную прочность покрытий на стальной поверхности, модифицированной АС по выбранному режиму. Опыты показали, что модификация поверхности приводит к увеличению адгезионной прочности от 10⁴ до ≈ 1650 Н/м. Одновременно достигается стабилизация адгезии покрытий в воде; они не отслаиваются и сохраняют свои защитные функции в течение более 40 сут. (рис.6).

Улучшение адгезионных свойств можно объяснить поворотной адсорбцией модификатора по основным центрам поверхности и усилением ее взаимодействия с полимером покрытия вследствие гидрофобизации (краевой угол смачивания приближается к значению Θ для эпоксидного покрытия и составляет 61-63°).

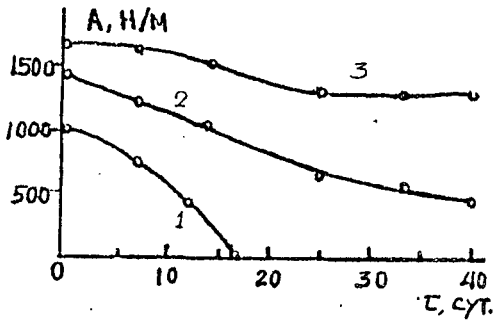


рис.6

Изменение адгезионной прочности эпоксидных покрытий при экспозиции в воде.

Поверхность стали:

1-немодифицированная,
2,3- модифицированная с предварительным обезжириванием раст-
ворителем и составом КМ-1 соот-
ветственно.

3. Рекомендации по технологии получения покрытий.

Результаты проведенных исследований явились основой для разработки технологии получения покрытий из порошковых красок с улучшенными адгезионными свойствами.

С применением модификаторов предложены два варианта технологии, основанные на обработке ими поверхности. Наибольший эффект при использовании модификаторов ФФО и КФО достигается при предварительной обработке поверхности металла кислыми фосфатными составами (аморфное или кристаллическое фосфатирование, в том числе холодное) или травлением кислотой. В случае модификатора АС обезжиривание поверхности рекомендуется проводить щелочными составами, в частности КМ-1.

Предложенная технология модификации поверхности стали с помощью ФФО была проверена при получении покрытий из других порошковых красок, в частности, эпоксидно-полиэфирной краски "Пигма П-201" производства ОАО НПФ "Пигмент". Опыты доказали, что адгезионная прочность покрытий при этом возрастает в 1,5 раза. Адгезия стабилизируется, она сохраняется на

высоком уровне при экспозиции покрытий в воде в течение 40 сут. (в этих условиях покрытия, полученные по стандартной технологии, отслоились через 14 суток).

Сравнительные свойства эпоксидных покрытий, полученных по предложенной технологии (с модификатором ФФО) и традиционной (без модификатора), приведены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства эпоксидных покрытий, полученных из краски 64-1-88 на стальной поверхности.

Показатели	Немодифицированная поверхность	Модифицированная поверхность
Удг. механическая прочность, Н/мм: начальная после экспозиции в вод., сут.: через 17 через 60	1000	1690
	0	1540
	-	1500
Прочность пленки при растяжении на прессе Эриксона, мм	9	9
Водопоглощение покрытия при 20°C, %	2,1	0,8
Красная коррозия в 3%-ом р-ре NaCl, через 100 суток, балл.	5	1
Стойкость покрытия к ускоренному катодному отслаиванию, мм	5	1
Стойкость покрытия: - в водостате (влажность 98%, темп.atura 40°C), через 180 сут - в 3%-ом растворе NaCl при комнатной температуре, через 150 сут	поверхностная сыпь	без изменений
	точки коррозии	без изменений

Предложенный технологический процесс получения эпоксидных покрытий пррверен на ООО "Эколон" (г. Санкт-Петербург). Покрытия наносили на элементы водозапорной арматуры. Результаты испытания покрытий в холодной и горячей воде (температура - 80°C) показали их высокую защитную способность.

Выводы

1. Научно обоснована и практически реализована идея получения адгезионнопрочных и долговечных лакокрасочных покрытий с использованием модификаторов, основанная на принципе соответствия характера их функциональных групп и активных центров поверхности металла. На этой основе произведен выбор веществ, обеспечивающих эффективную модификацию поверхности стали под покрытия из порошковых эпоксидных красок.
2. Модельными опытами на порошке $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и непосредственно на образцах из металла с помощью методов отражательно-адсорбционной ИК-спектроскопии, индикаторного анализа и рефрактометрии установлена необратимая адсорбция водорастворимых феноло- и карбамидоформальдегидных олигомеров, не относящихся к группе ПАВ, на кислотных центрах поверхности субстратов; увеличение числа таких центров посредством фосфатной обработки приводит к резкому увеличению адсорбции олигомеров.
3. На основе изучения совместимости фенолоформальдегидного и эпоксидного олигомеров и их способности к трехмерному превращению сделано заключение о возможности образования прочной и устойчивой адгезионной связи между адсорбционным слоем модификатора и полимером покрытия в результате диффузионного и химического взаимодействия.
4. Показано, что обработка поверхности стали феноло- и карбамидоформальдегидными модификаторами приводит к увеличению адгезионной прочности покрытий из порошковых эпоксидных красок. Наиболее высокие значения адгезии достигаются при кислотной обработке поверхности перед ее модификацией (адгезионная прочность увеличивается приблизительно в 1,7 раза). Одновременно происходит стабилизация адгезии покрытий в воде (она сохраняет на высоком уровне в течение более 60 сут, в то время как на немодифицированной поверхности покрытия отслаиваются через 17 сут).

5. Показана возможность использования в качестве модификатора поверхности стали водорастворимого акрилатного сополимера, содержащего карбоксильные группы. Методом математического планирования эксперимента проведена оптимизация условий модификации. Установлено, что высокая и стабильная адгезия эпоксидных покрытий в воде обеспечивается при условии обезжиривания поверхности щелочными составами и переноса модификатора в адсорбционном слое в нерастворимое состояние обработкой растворами солей поливалентных металлов $[Al_2(SO_4)_3]$.
6. С применением выбранных модификаторов предложены варианты технологии получения эпоксидных покрытий на стали с улучшенными адгезионными свойствами, особое внимание обращается на подготовку поверхности металла перед окрашиванием. В зависимости от характера функциональных групп модификатора при подготовке поверхности рекомендуются кислотные или щелочные составы. Предложенная технология распространяется и на эпоксидно-полиэфирные покрытия.
7. Проведены расширенные испытания покрытий из промышленно выпускаемой порошковой эпоксидной краски 64-1-88 по рекомендованной технологии в лабораторных и производственных условиях (ООО "Эко.он"). Показано, что они выгодно отличаются от покрытий, полученных по традиционной технологии без применения модификаторов.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Го И., Латышева О.Р., Гаринова Г.Н., Яковлев А.Д. Стабилизация адгезии эпоксидных покрытий путем модификации поверхности. // Тез. докл. "Восьмая международная конференция молодых ученых". - Казань, 1996. - с.81-82.
2. Го И., Хайкин С.А., Гаринова Г.Н., Яковлев А.Д. Изучение адсорбции водорастворимого фенолоформальдегидного олигомера на поверхности стали. // Журнал прикладной химии. - 1997. - Т.70 вып.6 - с.1-3.
3. Го И., Нечипоренко А.П., Гаринова Г.Н., Яковлев А.Д. Улучшение адгезии эпоксидных покрытий путем модификации поверхности стали. // Лакокрасочные материалы и их применение - 1997. - №3 - с.6-8.