

005014435

На правах рукописи

ГЕРТ Наталия Валерьевна

**АТМОСФЕРОСТОЙКАЯ СИСТЕМА
ПОКРЫТИЙ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ
С ВЫСОКИМ СРОКОМ СЛУЖБЫ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

15 MAR 2012

Иваново 2012

Работа выполнена на кафедре технологии переработки пластических масс
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего профессионального образования «Уральский государственный ле-
сотехнический университет» г. Екатеринбург

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор **Бурындин Виктор Гаврилович**

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор **Никулин Сергей Саввович**
(Воронежский государственный
университет инженерных технологий)

доктор химических наук, профессор **Николаев Павел Вячеславович**
(Ивановский государственный химико-
технологический университет)

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение выс-
шего профессионального образования «Казанский национальный исследова-
тельский технологический университет»

Защита состоится «2» апреля 2012 г. в _____ часов на заседании совета по
защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.03 при Федераль-
ном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего
профессионального образования «Ивановский государственный химико-
технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф.
Энгельса, 7.

Тел. (4932) 32-54-33, факс: (4932) 32-54-33. e-mail: dissovnet@isuct.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государст-
венного бюджетного образовательного учреждения высшего профессиональ-
ного образования «Ивановский государственный химико-технологический
университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10.

Текст автореферата размещен на сайте ВАК и сайте ИГХТУ: www.isuct.ru

Автореферат разослан «24» февраля 2012 г.

Ученый секретарь совета Д 212.063.03
e-mail: Sharina@isuct.ru



Шарнина Л.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Атмосферная коррозия уничтожает 10 – 12 % от выпускаемых в промышленных странах металлоконструкций. Потери определяются как стоимостью прокорродированного металла, так и стоимостью ремонтных работ, убытками за счет временного прекращения работы инженерных систем и остановки стратегических объектов, затратами на предотвращение аварий и экологических катастроф. Для защиты от атмосферной коррозии применяют в основном лакокрасочные покрытия со сроком службы 5 – 10 лет. В последние годы требования к защитным и декоративным свойствам покрытий выросли, а технико-экономические расчеты показывают, что при увеличении срока службы до 15 и более лет общая стоимость антикоррозионной защиты конструкции снижается на 30 – 50 %. Свойства лакокрасочных покрытий во многом определяются свойствами пленкообразующих веществ, поэтому для разработки системы покрытий с высокими защитно-декоративными свойствами значительный интерес представляют комплексные сравнительные исследования различных пленкообразующих веществ с применением современных методов оценки их технологичности и стойкости к коррозионным факторам атмосферных условий эксплуатации.

Цель работы заключалась в установлении закономерностей формирования лаковых и пигментированных покрытий, их стойкости к различным разрушающим факторам и разработка системы пигментированных покрытий с высоким сроком службы для защиты от атмосферной коррозии металлоконструкций.

Достижение поставленной цели предполагало решение следующих задач:

- выявление особенностей и оценка кинетических параметров формирования лаковых и пигментированных покрытий;
- оценка влияния фотоокислительного воздействия на структуру, декоративные, физико-механические и защитные свойства лаковых и пигментированных покрытий;
- оценка стойкости лаковых и пигментированных покрытий к воздействию соляных, кислых и щелочных сред;
- разработка системы пигментированных покрытий для защиты металлоконструкций, технологии ее нанесения и оценка срока службы в атмосферных условиях.

Научная новизна

- Впервые предложены кинетические уравнения, описывающие отверждение эпоксидной и акрилуретановой систем; по рассчитанным кинетическим параметрам установлены зависимости степени превращения исходных веществ от времени и температуры.
- Установлено, что стабилизация твердости при формировании акрилового и акрилстирольного лаковых покрытий наступает быстрее, чем в случае эпоксидного и полиуретановых покрытий. Определена минимальная концентрация пигментов, не влияющая на время полного формирования покрытия.

- Определено влияние влагосодержания на высыхание и конверсию функциональных групп при отверждении ароматического полиуретанового лакового покрытия влагой воздуха.

- Показано, что фотоокислительное воздействие на акрилстирольное и эпоксидное покрытия приводит к значительному изменению координат цвета, изменению структуры и нарушению сплошности покрытий в результате растрескивания; у полиуретановых покрытий изменяются координаты цвета, физико-механические свойства сохраняются; в случае акрилового покрытия нарушаются физико-механические свойства без изменения химической структуры и координат цвета.

- Установлено, что в присутствии коррозионных факторов, имитирующих атмосферные условия эксплуатации, самые высокие защитные свойства у эпоксидного и ароматического полиуретанового лаковых покрытий.

Практическая значимость. По результатам выполненных исследований разработана система пигментированных полиуретановых покрытий. Определены необходимые температурные условия и влагосодержание в воздухе для получения покрытий с высокой межслойной адгезией и защитными свойствами. Технологичность нанесения в сложных полевых условиях подтверждена при опытной окраске участка трубопровода газораспределительной сети ОАО «Свердловскоблгаз».

По результатам ускоренных испытаний установлено, что прогнозируемый срок службы системы покрытий в условиях открытой промышленной атмосферы умеренного и холодного климатов составляет 24 года. Получены рекомендации к применению системы покрытий для антикоррозионной защиты мостовых металлических конструкций и газопроводов.

Вклад автора. Экспериментальные исследования проведены лично автором. Планирование эксперимента и обсуждение результатов выполнены под руководством д-ра техн. наук, профессора Бурындына В.Г.

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены на VII и VIII международных научно-технических конференциях «Социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса» (Екатеринбург, 2009, 2011); научно-практической конференции «Лакокрасочная промышленность сегодня: инновации, качество, рынок» (Москва, 2008); 28-й международной конференции «Композиционные материалы в промышленности» (Ялта, 2008); всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Проведение научных исследований в области синтеза, свойств и переработки высокомолекулярных соединений, а также воздействия физических полей на протекание химических реакций» (Казань, 2010); XIX-XXI российских молодежных научных конференциях «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2009 -2011).

Публикации. По результатам диссертации опубликовано 14 работ, в том числе 5 статей в журналах из списка ВАК.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов и списка цитируемой лите-

ратуры. Работа изложена на 154 страницах машинописного текста, содержит 28 рисунков и 24 таблицы. Список литературы включает 174 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования. В главе 1 представлены литературные данные по основным требованиям к лакокрасочным материалам для защиты от коррозии металлоконструкций и особенности условий эксплуатации; рассмотрены основные типы пленкообразующих веществ, применяемых для защиты металла.

В главе 2 приведены характеристики объектов и методов исследования. В работе изучались термопластичные и терморезистивные сополимеры и олигомеры отечественного и зарубежного производства, отвечающие основным требованиям к пленкообразующим веществам для защиты металлоконструкций от атмосферной коррозии: 1) сополимер метилметакрилата и метилакрилата (АК, акриловый) с молекулярной массой 6000 и температурой стеклования 57 °С; 2) сополимер стирола и метилметакрилата (АКСТ, акрилстирольный) с молекулярной массой 30000 и температурой стеклования 54 °С; 3) система (АКПУ, акрилуретановая), состоящая из полиола на основе тройного сополимера стирола, метилметакрилата и β-гидроксизетилакрилата с гидроксильным числом 2,6 % и динамической вязкостью 60 % раствора в ксилоле при 23 °С 1900 мПа·с, и алифатического изоцианатного отвердителя на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата биурета с содержанием NCO-групп 16,5 % и динамической вязкостью 75 % раствора в ксилоле при 23 °С 245 мПа·с; 4) аддукт простого олигоэфира, содержащего свободные OH-группы, и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (АРИУ, ароматический полиуретановый преполномер с содержанием NCO-групп 9,5 %); 5) система (ЭП, эпоксидная), состоящая из эпоксидной смолы на основе бисфенола А с содержанием эпоксидных групп в 100 % смоле 2100 ммоль/г и полиаминамидного отвердителя с аминным числом 165 мг/г. Для испытаний использовали 30 % растворы АК и АКСТ сополимеров, которые готовили растворением гранул полимеров в нефтяном сольвенте при температуре (50±5) °С.

Образцы сополимеров и олигомеров идентифицированы методами ИК- и ПМР-спектроскопии. Динамическую вязкость определяли на НААКЕ Viscotester – 550 при температуре (23±2) °С.

Краевой угол смачивания на стальной подложке определяли по параметрам капли раствора пленкообразующего с применением измерительного микроскопа. Поверхностное натяжение определяли на приборе Ребиндера.

Конверсию функциональных групп при отверждении АКПУ, АРИУ и ЭП лаковых покрытий (60-80 мкм сухого слоя) на стальной подложке определяли методом нарушенного полного внутреннего отражения ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (НПВО ИК-Фурье). ИК-спектры пленок снимали на ИК-Фурье спектрометре Bruker Optics Alpha-E.

Оценку кинетических параметров отверждения проводили методом ДСК, для чего снимали зависимости при скоростях нагрева 2, 5, 10, 15 К/мин в интервале (30-230) °С на калориметре NETZSCH DSC 204, масса навески

составляла 6-12 мг. Для расчета кинетических характеристик использовали программное обеспечение NETZSCH Thermikinetik Timelimited.

Изменение твердости по Персозу лаковых и пигментированных покрытий во времени определяли при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ на маятниковом приборе NEUTREK Instruments по ГОСТ Р 52166. Время высыхания лаковых и пигментированных покрытий до ст. 3 определяли по ГОСТ 19007.

Физико-механические свойства оценивали по российским и международным стандартизированным методикам.

Стойкость покрытий к фотоокислительной деструкции в УФ-камере при $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$ оценивали: 1) по декоративным свойствам визуально и по цветового различия (спектрофотометр COLOREYE[®]ХНТ); 2) по изменению химической структуры методом НПВО ИК-Фурье спектроскопии; 3) по физико-механическим свойствам.

Ускоренные испытания защитных и декоративных свойств покрытий проводили: 1) при $(80 \pm 5)\%$ относительной влажности воздуха, температуре $(40 \pm 5)^\circ\text{C}$ и периодическом орошении солевым раствором; 2) в камере нейтрального соляного тумана Q-FOG/SSP/600; 3) при конденсации влаги и температуре $(40 \pm 5)^\circ\text{C}$; 4) при статическом воздействии 3% раствора NaCl, pH=2 и 12, индустриального масла и прочих сред. Для оценки распространения подпленочной коррозии на покрытия делали два перпендикулярных надреза.

В главе 3 представлены результаты исследования и их обсуждение.

В ходе испытаний было установлено, что лучшими смачивающими свойствами обладают полиуретановые лаки; по значению работы адгезии (Дж/м^2) исследуемые лаки можно расположить в ряд: АК $(0,16) < \text{АКСТ} (0,20) < \text{ЭП} (0,30) < \text{ПУ} (0,37) < \text{АКПУ} (0,40)$.

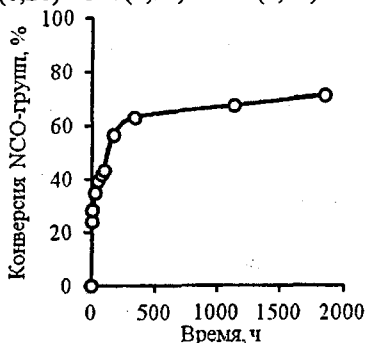


Рис. 1. Зависимость конверсии NCO-групп в АКПУ от времени отверждения при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$

Процесс формирования АКПУ, АРПУ и ЭП лаковых покрытий изучали методами НПВО ИК-Фурье и ДСК. Конверсию функциональных групп при отверждении на стальной подложке в режиме реального времени в течение 75 сут рассчитывали по изолированным полосам NCO-(АКПУ, АРПУ) и эпоксигрупп (ЭП) в ИК-спектрах покрытий.

В случае АКПУ конверсию NCO-групп оценивали по площади полосы поглощения в области 2270 см^{-1} (рис.1). Отмечено, что в процессе реакции широкая полоса сужается и остается узкая полоса поглощения с максимумом при 2281 см^{-1} , отвечающая за изолированные NCO-группы. В первые 9 ч конверсия NCO-групп составляет 25% (время высыхания до ст. 3, «на отлип»), через 2,5 мес. – 73%.

Конверсию NCO-групп при отверждении влагой воздуха АРПУ лакового покрытия оценивали по полосе поглощения в области 2280 см^{-1} (рис. 2, а). При разном влагосодержании АРПУ покрытие высыхает до степени 3 через разные промежутки времени, но при этом достигается одна и та же концентрация NCO-групп в покрытии; через 2,5 месяца в покрытии остается разное содержание NCO-групп (таблица 1, рис. 2, а)

Таблица 1

Изменение конверсии NCO-групп в АРПУ покрытии в зависимости от времени отверждения при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$

Время, сут	Относительная влажность воздуха, %		
	15±2	31±2	67±3
0,17	-	-	33 (ст. 3)
1,1	-	32 (ст. 3)	-
2,7	30 (ст. 3)	-	-
3	-	46	63
7	37	49	66
75	51	63	85

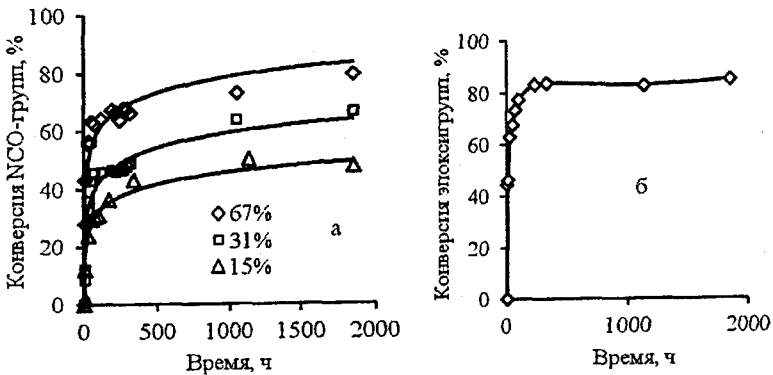


Рис. 2. Зависимость конверсии функциональных групп в лаковых покрытиях от времени отверждения при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$: а - NCO-групп в АРПУ при разных относительных влажностях воздуха; б - эпексигрупп в ЭП

Конверсию эпексигрупп в ЭП лаковом покрытии оценивали по изолированной полосе, отвечающей за колебания эпексидной группы при 916 см^{-1} (рис. 2, б). Наиболее интенсивное снижение эпексидных групп наблюдается в первые пять суток – на 73 %, через два месяца – на 86 %. Установлено, что для эпексидного покрытия характерна более глубокая степень превращения функциональных групп, чем в случае полиуретановых.

Кинетические данные о влиянии температуры и времени на скорость реакции отверждения имеют большое практическое значение. Для оценки кинетических параметров процесса отверждения по ДСК зависимостям, полученным при разных скоростях нагрева (рис.3), применили модельнезависимые методы (анализ по Friedman, Ozawa-Flynn-Wall и анализ

по ASTM E698) и метод многовариантной нелинейной регрессии, учитывающий модель процесса.

Из анализа формы кривых модельнезависимых методов, расчетных значений энергий активации и предэкспоненциальных множителей для процессов отверждения АКПУ и ЭП систем установили, что значение энергии активации и предэкспоненциального множителя зависит от степени превращения, поэтому нельзя процесс описать кинетическим уравнением для одноступенчатых реакций.

В методах, учитывающих модель процесса, предполагается, что она известна, и при обработке данных ДСК сложных процессов проводят синхронное приближение ДСК кривых методом многовариантной нелинейной регрессии при разных скоростях. Затем сравнивают модели с практическими данными, применяя статистические методы. Исходя из данных модельнезависимых методов (порядок энергий активации, предэкспоненциальных множителей), а также структуры исходной смолы и отвердителя для расчета отверждения ЭП и АКПУ пленкообразующих систем проверялись модели процессов из нескольких реакций первого, второго и n-го порядка.

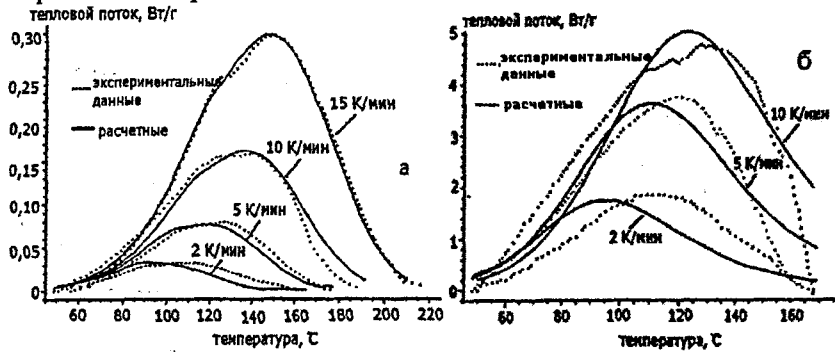


Рис. 3. Зависимость теплового потока от температуры при разных скоростях нагрева при отверждении: а - ЭП; б - АКПУ

Показано, что процесс отверждения ЭП лака наилучшим образом описывается двумя последовательными реакциями, коэффициент корреляции равен 0,99. Для расчета кинетических параметров методом многовариантной нелинейной регрессии применяли следующее уравнение (рис.3, таблица 2):

$$\frac{dx}{dt} = w_1 \frac{dx_1}{dt} + w_2 \frac{dx_2}{dt} = w_1 A_1 \exp\left(\frac{-E_{a1}}{RT}\right) (1-x_1)^{n_1} + w_2 A_2 \exp\left(\frac{-E_{a2}}{RT}\right) (1-x_2)^{n_2}$$

где x_i – степень превращения, A_i – предэкспоненциальные множители, E_{ai} – энергия активации, n_i – порядок реакции, w_i – доля каждой реакции.

В случае АКПУ лака отверждение наилучшим образом описывается двумя двумя параллельными реакциями с коэффициентом корреляции 0,95 (таблица 2, рис.3).

Кинетическое уравнение имеет следующий вид:

$$\frac{dx}{dt} = A_1 \exp\left(\frac{-E_{a1}}{RT}\right)(1-x)^{n1} + A_2 \exp\left(\frac{-E_{a2}}{RT}\right)(1-x)^{n2}$$

Таблица 2

Кинетические параметры отверждения ЭП и АКПУ

Параметр	Значение параметра	
	АКПУ	ЭП
$\log A_1$	$6,4 \pm 0,6$	$4,5 \pm 0,5$
E_1 , КДж/моль	65 ± 5	50 ± 3
Порядок реакции	$2,3 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,2$
$\log A_2$	$1,8 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,7$
E_2 , КДж/моль	227 ± 5	53 ± 6
Порядок реакции	$1,00 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,2$
Кoeffициент корреляции	0,95	0,99
Период полупревращения при 20 °С, ч	61	38
Период полупревращения при 10 °С, ч	165	84

Для ЭП пленкообразующего энергии активации обеих стадий процесса отверждения имеют близкие значения, что согласуется с данными модельнезависимых методов, а порядок реакций дробный, что согласуется с литературными данными по отверждению ЭП-смола полиаминоамидами, где вначале взаимодействуют первичные аминогруппы, затем вторичные, процесс происходит с выделением тепла. Доля первой реакции составила 51 %.

В соответствии с литературными данными при отверждении АКПУ лака первая реакция скорее всего будет взаимодействием NCO-группы отвердителя с OH-группами полиола и вторая реакция – NCO-групп с остаточной влагой в растворителях и окружающей среде.

На основании полученных кинетических параметров отверждения были выполнены расчеты степени превращения в зависимости от времени и температуры (рис.4).

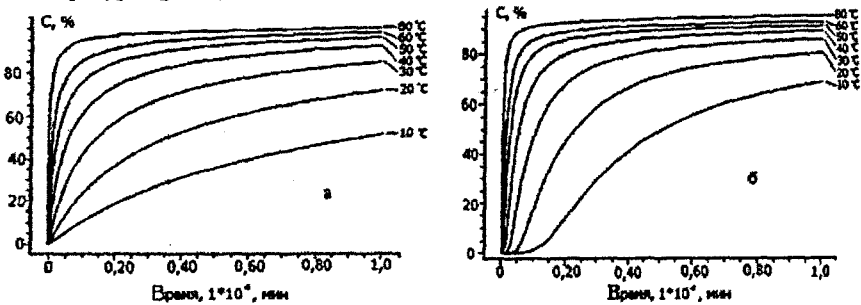


Рис.4. Зависимость расчетной степени превращения от времени и температуры при отверждении: а - АКПУ ; б - ЭП

Для ЭП лака при температуре ниже 40 °С обнаружена S-образная форма кривой, что указывает на присутствие индукционного периода. Так, при 10 °С он составляет 16 ч, поэтому не рекомендуется наносить покрытие при более низких температурах. При отверждении АКПУ лакового покрытия скорость реакции ниже и при температуре ниже 5 °С степень превращения, необходимая для достижения эксплуатационных свойств, достигается за 30 сут (60 %).

Расчетные данные по ДСК достаточно хорошо согласуются с данными по конверсии функциональных групп от времени, полученными методом НПВО ИК-Фурье (таблица 3), что подтверждает правильность выбранной модели процесса и применимость ее для расчета отверждения АКПУ и ЭП лаков при других температурных режимах.

Таблица 3

Конверсия NCO-групп в АКПУ и эпоксигрупп в ЭП покрытиях в зависимости от времени отверждения при температуре 23 °С

Полимер	Время, ч							
	8		24		16 (7 сут)		1440 (2 мес.)	
	Конверсия исходных веществ, %							
	ДСК	ИК	ДСК	ИК	ДСК	ИК	ДСК	ИК
АКПУ	20	25	30	35	70	58	90	73
ЭП	50	51	60	63	80	77	90	88

Изменение твердости покрытий в зависимости от времени формирования представлено на рис. 5. На первоначальном участке наблюдается линейная зависимость, которая описывается уравнением $\lg(a_{\infty}-a) = \lg(a_{\infty}-a_0) - k_{\text{эфф}} t$, где a_{∞} – твердость сформировавшегося покрытия, a – твердость в момент времени t , a_0 – начальная твердость, $k_{\text{эфф}}$ – эффективная константа скорости, t – время после нанесения покрытия. Этот участок определяет технологические свойства лакокрасочного материала и отвечает за высыхание покрытий до степени 3 («на отлип»), «на ощупь» и до кантования и штабелирования конструкций.

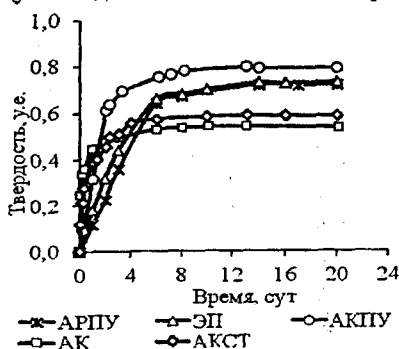


Рис. 5. Изменение твердости непигментированных покрытий по Персозу в зависимости от времени при (23±2) °С и RH=(30±3)%

$k_{\text{эфф}}$ (ч⁻¹) располагаются в следующий ряд: АК (0,073) > АКСТ (0,056) > АКПУ (0,021) > АРПУ (0,015) > ЭП (0,013). Причем время высыхания до ст. 3 термопластичных АК и АКСТ полимеров меньше часа и в разы меньше, чем термореактивных. Конверсия NCO-групп в АКПУ и АРПУ покрытиях на первом участке соизмерима (39 % и 46 %) и почти в два раза меньше, чем в ЭП покрытии (77 %).

Когда значение твердости стабилизируется, покрытие считается пригодным для эксплуатации. Твердость по Персозу (у.е.) располагается в следующий ряд: АКПУ(0,79) > АРПУ(0,72) = ЭП > АКСТ(0,59) > АК (0,56). Для термопластичных АК и АКСТ покрытий характерно быстрое формирование, т.е. они раньше приобретают эксплуатационные свойства, чем терморезактивные.

При достижении стабильной твердости покрытия конверсия функциональных групп в АКПУ и АРПУ практически одинакова и составляет 51 и 49 %, а для ЭП пленкообразующего – 81 %. Однако, по данным ИК-Фурье спектроскопии, изменение количества функциональных групп происходит еще в течение 2,5 мес., но на твердость покрытия уже не влияет.

На примере в АКПУ и АРПУ пленкообразующих установили, что при пигментировании с содержанием диоксида титана, микроталька и барита до 60 % от расчетной КОКП время стабилизации твердости аналогично непигментированному покрытию. Твердость пигментированных покрытий снижается на 20-50 %.

УФ-излучение солнечного света в среде кислорода воздуха вызывает химические и структурные изменения в пленкообразующих веществах, приводящие к изменению декоративных и эксплуатационных свойств. На рис. 6 представлено цветовое различие покрытий при экспозиции в УФ-камере.

Рассчитывали цветовое различие по формуле

$$\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2},$$

где ΔL^* – изменение светлоты; Δa^* – изменение координат хроматической зелено-красной оси; Δb^* – изменение желтого оттенка покрытия (координата хроматической сине-зеленой оси).

Изменения декоративных свойств всех образцов, кроме АК покрытия, заключались в увеличении координаты b^* . ИК-Фурье спектры АК лакового покрытия до и после экспозиции идентичны, что говорит о сохранении химической структуры покрытия, однако обнаружены снижение адгезии к подложке до 2 баллов и стойкости к ударным нагрузкам до 20 см, а также прозрачность покрытия для УФ-излучения, так как наблюдали изменения цвета подложки.

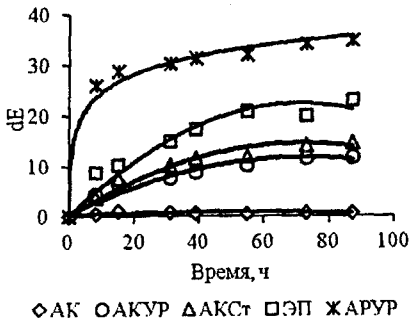


Рис. 6. Изменение цветового различия лаковых покрытий в зависимости от времени экспозиции в УФ-камере при $(60 \pm 2)^\circ\text{C}$

Как видно на рис. 6, изменение цвета АКСТ и АКПУ полимерных покрытий почти идентичны. Но на АКСТ появилось значительное растрескивание, что означает нарушение защитных свойств и косвенно подтверждает процесс сшивки. В ИК-спектрах покрытия появляется полоса поглощения ОН-групп с максимумом 3404 см^{-1} ; увеличивается полоса поглощения при 1724 см^{-1} и появляется полоса поглощения при

1770 см^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$), что указывает на процесс окисления.

АКПУ покрытие сохранило физико-механические свойства на исходном уровне. Но обнаружены изменения в ИК-спектре, которые позволяют предположить, что в окружении уретановой группы происходит окисление с появлением дополнительного числа карбонильных групп (вырождаются полосы амида I (1640 см^{-1}) и амида III (1247 см^{-1}); увеличивается интенсивность полосы при 1701 см^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$)).

Наибольшее пожелтение наблюдалось у АРПУ покрытия, однако физико-механические свойства покрытия не изменились. Изменения в ИК-спектрах позволяют предположить, что происходит окисление полимера с частичной деструкцией уретановых групп и фрагментов простого эфира. Так, появляется полоса поглощения при 1710 см^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$ имида), изменяются полосы поглощения уретановой группы, полоса амида I (1666 см^{-1}) выродилась, полоса поглощения амида II стала менее интенсивной (1539 см^{-1}); появляется плечо с максимумом 3473 см^{-1} , отвечающее за поглощение ОН-групп.

На ЭП покрытия, помимо изменения цвета (рис.6), наблюдается растрескивание, т.е. резкое снижение защитных свойств, за счет сшивки и округливания. Изменения в ИК-спектрах указывают на окисление покрытия (появляется сильная полоса поглощения $\nu\text{C}=\text{O}$ при 1731 см^{-1}) и разрушение амидных групп (увеличение интенсивности полосы поглощения амида I при 1660 см^{-1} , увеличение интенсивности и смещение в длинноволновую область полосы поглощения NH-группы от 3321 до 3346 см^{-1}).

Для покрытий, эксплуатируемых в атмосферных условиях, важное значение имеют стойкость при повышенных влажности, температуре, воздействии солевых загрязнений, к кратковременным воздействиям кислых и щелочных сред. Согласно экспериментальным данным АК и АКСТ покрытия обладают самыми низкими защитными свойствами (например, стойкость в 3 % растворе NaCl представлена в таблице 4). Среди терморезистивных лаковых покрытий лучшими защитными свойствами в щелочной среде и при повышенной влажности и воздействии солевых загрязнений обладает ЭП покрытие, а в кислой среде и солевом растворе – АРПУ покрытие. АКПУ покрытие занимает среднюю позицию. Наименьшей скоростью распространения подпленочной коррозии обладает АРПУ покрытие.

По совокупности защитных, декоративных и физико-механических свойств для разработки пигментированной системы покрытий были выбраны ароматический полиуретановый преполимер, отверждаемый влагой воздуха, и акрилуретановый лак.

По результатам проведенных исследований была разработана система пигментированных покрытий для окрашивания металлоконструкций, состоящая: 1) из АРПУ протекторной цинкнаполненной грунтовки (содержание цинковой пыли в покрытии 58 об.%, массовая доля нелетучих веществ в грунтовке 85 %); 2) АРПУ промежуточного покрытия; 3) АКПУ покрывной эмали (содержание пигментов и наполнителей в покрытии менее 25 об.%). Общая толщина составляет 190-230 мкм. Лабораторные испытания одно-

слоистых пигментированных покрытий показали, что их свойства удовлетворяют требованиям ГОСТ (таблица 5).

Таблица 4

Защитные свойства лаковых покрытий в 3 % растворе NaCl

Поли- мер	Параметр оценки	Количество суток				
		1	3	6	7	15
АК	Вид и степень разрушения	К2/2	К2/2	К2/2, П2/2	К3/2, П2/3	-
	АЗ	0,884	0,884	0,856	0,744	-
АКСТ	Вид и степень разрушения	К2/2	К2/2, П2/2	К2/2, П2/2	К3/2, П3/3	-
	АЗ	0,884	0,856	0,856	0,698	-
АКПУ	Вид и степень разрушения	-	-	П2/3	П3/3	-
	АЗ	1	1	0,936	0,888	-
АРПУ	Вид и степень разрушения	-	-	-	-	К6/2
	АЗ	1	1	1	1	0,712
ЭП	Вид и степень разрушения	-	-	-	К2/2, П2/2	К3/5, П4/3
	АЗ	1	1	1	0,856	0,560

Таблица 5

Физико-механические и защитные свойства однослойных пигментированных покрытий

Показатель	Норма по ГОСТ Р 51691/51693	Значение показателя покрытия		
		АРПУ грунтовка	АРПУ промежу- ток	АКПУ эмаль
Адгезия, балл	2	1	1	1
Эластичность при изгибе, мм	3	-	3	3
Прочность при ударе, см	40	50	50	50
Стойкость в 3% растворе NaCl, ч	8	300	120	120
Твердость, у. е., не менее	0,3	0,32	0,35	0,60

Технология нанесения системы пигментированных покрытий на металлоконструкции стандартная и состоит из подготовки металлической поверхности (обезжиривание, абразивоструйная, обеспыливание) и нанесения АРПУ цинкнаполненной грунтовки, АРПУ промежуточного покрытия и АКПУ покрывной эмали, методами безвоздушного и пневматического распыления. Режимы нанесения отработаны на участке трубопровода газораспределительной сети ОАО «Свердловскоблгаз» в полевых условиях.

Исходя из данных по отверждению АРПУ лака грунтовку и промежуточное покрытие рекомендуется отверждать при относительной влажности выше 40 %, АКПУ эмаль рекомендуется наносить при температуре выше 5

°С. Максимальное время для перекрытия грунтовочного покрытия с сохранением хорошей межслойной адгезии составляет 6 мес., промежуточного – 1 год.

Оценка стойкости АКПУ эмали к фотоокислительному воздействию в сравнении с широко используемой в системах защиты от атмосферной коррозии алкидной эмалью ПФ-115 показала, что цветовое различие АКПУ покрытия после экспозиции в УФ-камере в 2 раза меньше. Степень блеска ПФ-115 снизилась в 10 раз, в то время как у АКПУ эмали – только в 2 раза.

Система покрытий обладает хорошими исходными физико-механическими свойствами: адгезия – 1 балл, сопротивление удару – 50 см.

Определение срока службы системы проводили по методике ИСО 12944-6. Установлено, что после испытаний в течение 2000 ч в камере соляного тумана и 1000 ч в камере конденсации влаги покрытие сохранило защитные (А31) и физико-механические свойства на исходном уровне. Прогнозируемый срок службы в атмосферных условиях категории с высокой коррозионной активностью С4 по классификации ИСО 12944-2 составляет более 15 лет. Испытания системы покрытий в кислых и щелочных средах, индустриальном масле, сырой нефти и бензине в течение 168, 240 и 1000 ч показали высокую химическую стойкость.

Высокие защитно-декоративные свойства системы подтверждены испытаниями по ГОСТ 9.401 испытательной лабораторией НИИ ЛКП с ОМЗ «Виктория», прогнозируемый срок службы – 24 года. Система рекомендована для защиты металлоконструкций пролетных строений мостов и трубопроводов газораспределительной сети.

Общая стоимость антикоррозионной защиты металлоконструкций в течение 24 лет разработанной системой покрытий в сравнении с системой с низким сроком службы (ГФ-021+ПФ-115) снижается в 4 раза.

Выводы

1. Впервые получены кинетические уравнения отверждения эпоксидной и акрилуретановой систем, что позволяет определить отверждения в зависимости от времени и температуры. Эпоксидную систему рекомендуется наносить при температуре выше 10 °С из-за длительного индукционного периода; акрилуретановую – при температуре выше 5 °С.

2. Установлено, что стабилизация твердости при формировании акрилового и акрилстирольного лаковых покрытий наступает в 1,5-2 раза быстрее и, следовательно, раньше приобретает эксплуатационные свойства, чем эпоксидное и полиуретановые лаковые покрытия. Пигментирование лаков ниже 60 % от КОКП не оказывает существенного влияния на время полного формирования покрытия.

3. Установлено, что акриловое лаковое покрытие при фотоокислительном воздействии сохраняет структуру и декоративные свойства, но пропускает УФ-излучение к подложке, в результате снижаются адгезионные свойства; в случае акрилстирольного и эпоксидного лаковых покрытий значительно снижаются декоративные, физико-механические и защитные свой-

ства из-за изменения координат цвета и растрескивания; акрилуретановое и ароматическое полиуретановое лаковые покрытия сохраняют адгезионные и прочностные характеристики, структурные изменения подтверждают преобладание фотоокислительной деструкции.

4. Показано, что для формирования пригодного для эксплуатации ароматического полиуретанового покрытия относительная влажность воздуха должна быть не менее 40 % и конверсия функциональных групп – не менее 60 %.

5. Определено, что по защитным свойствам в условиях высокой влажности и температуры, присутствия солевых загрязнений, кислой или щелочной среды, изученные лаковые покрытия располагаются в следующий ряд: АК=АКСТ<АКПУ<ЭП=АРПУ. Для полиуретановых лаковых покрытий характерна самая низкая скорость распространения подпленочной коррозии.

6. Разработана система полиуретановых покрытий, состоящая из протекторной цинкнаполненной грунтовки, промежуточного покрытия и покрывной эмали. Установлены оптимальные режимы по температуре и влагосодержанию для получения качественных покрытий. Показано, что система покрытий относится к покрытиям с высоким сроком службы в атмосферных условиях с высокой коррозионной активностью и обладает высокой стойкостью к солевым, кислым и щелочным растворам, а также нефтепродуктам.

Список публикаций

1. Герт, Н.В. Особенности формирования защитных покрытий на основе различных пленкообразующих веществ / Н.В. Герт, О.Ю. Субботина, А.С. Соловьев, В.Г. Бурындин // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – №5. – С. 29–33.
2. Субботина, О.Ю. Современные отечественные материалы для комплексной защиты мостовых конструкций от коррозии. / О.Ю. Субботина, М.В. Вахрушев, Н.В. Герт // Транспортное строительство. – 2008. – №8. – С. 12–18.
3. Бурындин, В.Г. Фотоокислительное старение покрытий на основе различных пленкообразующих веществ / В.Г. Бурындин, Н.В. Герт, О.Ю. Субботина // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – №10. – С. 16–19.
4. Субботина, О.Ю. Комплексное исследование атмосферостойкости полиуретановой системы покрытий / О.Ю. Субботина, Н.В. Герт, О.Л. Залесова, А.С. Соловьев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2009. – №10. – С. 10–17.
5. Герт, Н.В. Исследование отверждения полиуретанового и эпоксидного пленкообразующих полимеров / Н.В. Герт, В.Г. Бурындин, М.З. Файзуллин, О.С. Ельцов // Лакокрасочные материалы и их применение – 2011. – №1-2. – С. 70-74.
6. Герт, Н.В. Что необходимо знать о нанесении цинкнаполненных ЛКМ / Н.В. Герт, О.Ю. Субботина, Н.В. Меньшикова // Промышленная окраска. – 2009. – №4. – С. 28–33.
7. Герт, Н.В. Особенности формирования защитных покрытий на основе различных пленкообразующих веществ / Н.В. Герт, О.Ю. Субботина, В.Г. Бу-

рындин, А.С. Соловьев // Тезисы докладов научно-практической конференции «Лакокрасочная промышленность сегодня: инновации, качество, рынок». – М., 2008. – С. 28–30.

8. Герт, Н.В. Смачивающие свойства полимерных матриц для создания антикоррозионных композиционных материалов / Н.В. Герт, В.Г. Бурындин // Сб. материалов 28-й международной конференции «Композиционные материалы в промышленности». – Ялта, 2008. – С. 162–164.

9. Герт, Н.В. Свойства пленкообразующих веществ для создания антикоррозионных лакокрасочных материалов / Н.В. Герт, В.Г. Бурындин // Тезисы докладов VII международной научно-технической конференции «Социально-экономические и экологические проблемы лесного комплекса». – Екатеринбург: УГЛТУ, 2009. – С. 81–83.

10. Герт Н.В. Изучение кинетики пленкообразования термореактивных смол методом ДСК / Н.В. Герт, В.Г. Бурындин, М.З. Файзуллин, Е.К. Трубина, А.В. Синюшкина // Тезисы докладов XIX российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург: УрГУ, 2009. – С. 108–109.

11. Герт, Н.В. Изучение отверждения акрилуретанового и эпоксидного пленкообразующих полимеров методами ДСК и НПВО ИК Фурье / Н.В. Герт, В.Г. Бурындин, О.С. Ельцов // Сборник материалов всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Проведение научных исследований в области синтеза, свойств и переработки высокомолекулярных соединений, а также воздействия физических полей на протекание химических реакций». – Казань: КГТУ, 2010. – С. 50.

12. Герт, Н.В. Исследование пленкообразования термореактивных смол методом ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием / Н.В. Герт, В.Г. Бурындин, О.С. Ельцов // Тезисы докладов XX российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург: УрГУ, 2010. – С. 344–345.

13. Герт, Н.В. Изучение отверждения лакокрасочных покрытий на стальной подложке / Н.В. Герт, В.Г. Бурындин // Тезисы докладов VIII международной научно-технической конференции «Формирование регионального лесного кластера: социально-экономические и экологические проблемы и перспективы лесного комплекса». – Екатеринбург: УГЛТУ, 2011. – С. 121–124.

14. Герт, Н.В. Влияние фотоокислительных процессов на свойства пленкообразующих полимеров / Н.В. Герт, В.Г. Бурындин // Тезисы докладов XXI российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Екатеринбург: УрГУ, 2011. – С. 430–431.

Подписано в печать 14.02.2012. Объем 1,0 п.л. Заказ № 576. Тираж 100.
620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37.

Уральский государственный лесотехнический университет.
Отдел оперативной полиграфии.