

Плугатырь В.И., Кравцов В.В.*, Макаренко О.А.**

ОАО «Оренбурггазпром»

*Уфимский государственный нефтяной технический университет

**ООО «Аквамак-процессинг», г. Уфа

ПОВЫШЕНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ЭПОКСИФЕНОЛЬНОГО ПОКРЫТИЯ К СТАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ И МОДИФИЦИРОВАНИЕМ НАПОЛНИТЕЛЯ

Работа связана с изучением влияния минеральных наполнителей на адгезию и другие физико-механические характеристики покрытий с целью повышения их защитных свойств. Объектом исследования служила лакокрасочная эпоксифенольная композиция. Установлено, что с ростом дисперсности наполнителей адгезионная прочность лакокрасочных пленок заметно увеличивается. Установлена экстремальная концентрация наполнителя, при которой адгезионная прочность максимальна. Наибольшая эффективность модифицирования достигнута при использовании диэтиленгликоля.

При всевозрастающем использовании полимерных лакокрасочных материалов на основе эпоксифенольных композиций в нефтегазовой и нефтехимической отраслях проблема повышения адгезии покрытий сохраняет свою актуальность. Одним из направлений в решении данной проблемы является изучение влияния минеральных наполнителей на адгезию и другие физико-механические характеристики покрытий с целью повышения их защитных свойств.

В ряде фундаментальных работ в области адгезии полимерных покрытий [1...4] рассмотрены важнейшие физико-химические процессы, протекающие при образовании адгезионных соединений. Предполагается, что сродство поверхностей к компонентам адсорбционной системы обуславливает миграцию низкомолекулярных примесей, в том числе низкомолекулярных фракций, из объема связующего на границу раздела с наполнителем. Благодаря удалению низкомолекулярных фракций от границы раздела с подложкой образуется менее дефектный граничный слой с высвобождением части адгезионно-активных центров, переключаемых на образование дополнительных связей с поверхностным слоем металла.

Целью нашей работы явилось изучение возможности повышения адгезионной прочности эпоксифенольного покрытия к стальной поверхности (Ст.3кп) путем диспергирования и специальной предварительной активизации наполнителя, входящего в состав полимерной композиции.

В качестве наполнителя применяли кварц молотый. Выбор кварца обусловлен не только его химической и, особенно, кислотостойкостью, но и благоприятным влиянием на снижение внутренних напряжений в покрытиях, а также высокой адсорбционной активностью по отношению к полимерам и органическим веществам, в частности к органическим модификаторам.

Объектом исследования служила лакокрасочная композиция следующего состава, мас. ч.:

Эпоксидная смола ЭД-20 78...82

Смола оксилин-5 18...22

Аминофенольный отвердитель АФ-2 5...7

Полиэтиленполиамин 6...9

Толуол 12...18

Кварц молотый 10...100

Для оценки величины адгезии использовали метод отслаивания от гибкой пластинки (ГОСТ 15140-78).

Варьировали содержание и способ предварительной обработки наполнителя. В исходной композиции размер частиц наполнителя составлял 25...30 мкм. В химическом стакане взвешивали необходимое количество эпоксидианового олигомера ЭД-20, к нему добавляли различные количества наполнителя, после тщательного перемешивания вводили соответствующее количество отвердителя. Режим отверждения образцов: 24 ч. при 20°С.

При повышении содержания наполнителя в диапазоне 10...100 мас. ч. наблюдалось возрастание адгезии к стальной поверхности с 22,1 до 52,2 Н/м (рис. 1). Полученные

результаты являются экспериментальным доказательством возможности влияния на адгезионное взаимодействие, не прибегая к другим физико-химическим или технологическим методам.

В то же время увеличение количества наполнителя приводит к повышению вязкости лакокрасочной композиции и вызывает необходимость корректировки технологических параметров нанесения покрытия, применения повышенного количества растворителей и т. д.

Количество кварцевого наполнителя является не единственным параметром, оказывающим влияние на адгезионные свойства покрытий. Из анализа работ [5, 6, 9, 10] сделано заключение о возможности улучшения адгезионных характеристик путем повышения дисперсности наполнителей в лакокрасочных материалах.

Степень диспергирования наполнителей в связующем веществе большинство авторов характеризуют «степенью перетирания», измеряемую приборами «клин» (гриндометром), микрометром и др. При этом фиксируется не реальная дисперсность пигментной части красок, эмалей и грунтовок, а лишь оценивается размер наиболее грубодисперсной фракции, иногда даже являющейся «сорностью», состоящей из частиц примесей.

У многих зарубежных образцов эмалей и грунтовок данный показатель приближа-

ется к нулю, в России большинство наполненных лакокрасочных материалов выпускается со степенью перетирания 15...25 мкм (по прибору «клин»); лишь в последние годы внедрение новых технологий в рамках совместных предприятий положило начало использованию высокодисперсных наполнителей и пигментов.

Для получения образцов использовали кварц молотый с дисперсностью 10, 30 и 50 мкм. Лакокрасочные композиции наносили по методике, изложенной ранее. Измерения адгезионной прочности проводили после сушки образцов при комнатной температуре в течение 48 ч.

Результаты измерений представлены графически на рис. 2. Видно, что с ростом дисперсности наполнителей (уменьшения среднего диаметра частиц) адгезионная прочность лакокрасочных пленок заметно увеличивается.

Увеличение дисперсности частиц наполнителей приводит к более равномерному их распределению в объеме пленок и усилению взаимодействия с пленкообразующим веществом. Можно согласиться с авторами работ [5, 8], что толщина наполненного слоя полимера вблизи подложки уменьшается или он вообще не образуется. Минеральный наполнитель с повышением дисперсности благодаря более высокой поверхностной энергии проявляет тенден-

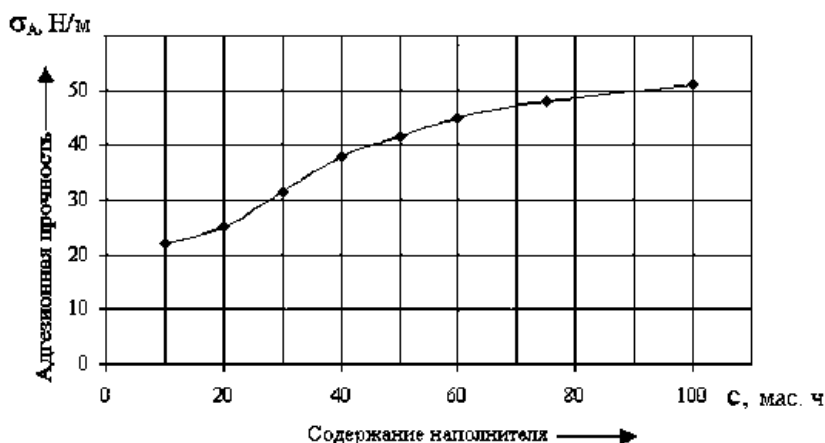


Рисунок 1. Изменение адгезионной прочности покрытия в зависимости от содержания наполнителя (средние значения из 5 измерений в каждой точке)

цию к агрегированию частиц в средней части лакокрасочной пленки, освобождая при этом некоторый объем, заполняемый полимерным веществом с активными адгезионными центрами.

Эффективность диспергирования определяется многими факторами (природой наполнителя, смачиванием его дисперсионной средой, соотношением жидкой и твердой фаз,

реологическими свойствами системы, интенсивностью гидродинамического и механического воздействия на материал и др.) [1, 4, 5].

В частности, одно из объяснений влияния степени диспергирования на свойства некоторых лакокрасочных покрытий дано в работе [7], где показана различная поверхностная активность фракций полимеров, различающихся молекулярной массой и содержанием полярных функциональных групп. При диспергировании до невысоких показателей по прибору «клин» (15...25 мкм), содержание указанных поверхностно-активных фракций достаточно; для достижения более высоких степеней разрушения агрегатов и обеспечения их последующей устойчивости необходимы дополнительные количества низкомолекулярных фракций полимеров или применение специальных добавок. Практически очень мало известно о фракционном составе полимера и о характере распределения фракций различного качества в структуре лакокрасочного материала. В то же время эксперимент, как это видно, приводит к положительному результату.

Таким образом, направленное изменение дисперсности наполнителей позволяет в определенной мере регулировать адгезионные свойства, существенно влияющие на долговечность покрытий.

Еще один из возможных путей увеличения адгезии – химическая модификация поверхности наполнителя, обеспечивающая

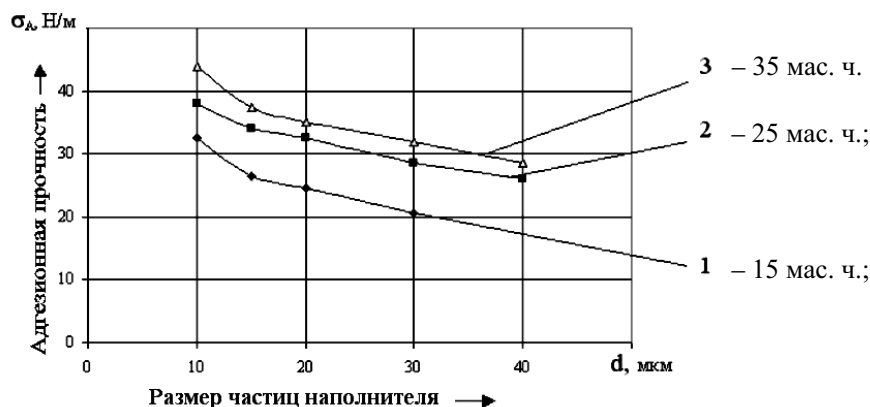


Рисунок 2. Зависимость адгезионной прочности (средние значения из 5 измерений в каждой точке) от дисперсности наполнителя при различных его содержаниях в эпоксифенольной композиции.

возникновение более сильных межмолекулярных или химических взаимодействий на межфазной границе. В наши дни химическая модификация наполнителей широко используется в лакокрасочной промышленности. К сожалению, данных по модификации наполнителей эпоксифенольных материалов нами не выявлено.

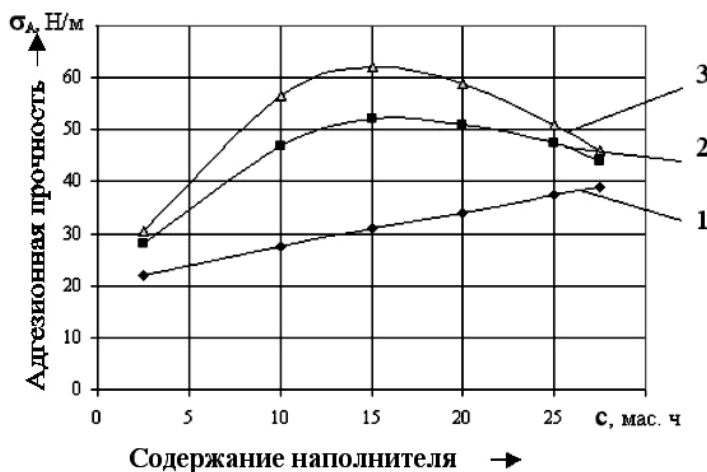
В качестве наполнителя для исследования был использован кварц молотый в состоянии поставки (немодифицированный), кварц молотый, модифицированный диэтиленгликолем, и бутосил Б-2. Выбор модификаторов определен с учетом данных, полученных автором работы [11].

В табл. 1 приведена характеристика исследуемых наполнителей. Видно, что состояние поверхности кремнезёмов, вводимых в эпоксидный полимер, различается удельной поверхностью и строением модифицированного слоя.

Изменение адгезионной прочности эпоксифенольной композиции с различным содержанием и типом химически модифицированных наполнителей показано на рис. 3. Это влияние, слабо выраженное для немодифицированного кварца, проявляется в большей степени для других химически модифицированных кремнезёмов. Обнаруживается экстремальная концентрация наполнителя, при которой адгезионная прочность максимальна и возрастает по сравнению с адгезионной прочностью ненаполненного покрытия на

Таблица 1. Основные характеристики исследуемых наполнителей

Тип кремнезема	Строение модифицированной поверхности	$S_{уд} \times 10^{-3}, \text{ м}^2/\text{кг}$
Кварц		175
Кварц, модифицированный диэтиленгликолем	$\equiv\text{Si-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$	300
Бутосил (Б-2)	$\equiv\text{Si-O-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$	300



1 – не модифицированные, 2 – наполненные бутосилом Б-2, 3 – модифицированные диэтиленгликолем

Рисунок 3. Зависимость адгезионной прочности от содержания наполнителя при отрыве эпоксидных смол грибок от стали

45...65% в областях концентраций 15...25 мас. ч.

Полученные результаты объясняются в рамках развитых ранее представлений об образовании поверхностного слоя полимера вблизи частицы наполнителя с отличными от матрицы свойствами. Предполагается, что существование поверхностей, отличающихся химической природой, и потенциальная возможность химического взаимодействия во время отверждения могут изменить структуру формирующейся сетки и, следовательно, физико-механические свойства полимера.

Одной из причин повышения адгезионной прочности является селективная адсорбция низкомолекулярных фракций из объема связующего на поверхность наполнителя. В результате формируется менее дефектная полимерная матрица, выдерживающая большие внешние нагрузки. Экстремальный характер полученных зависимостей в этом случае объясняется насыщением поверхно-

сти наполнителя сорбирующимися на ней фракциями.

Эпоксифенольные композиции характеризуются наличием значительных внутренних напряжений, которые являются источниками микротрещин при деформациях. Свободный объем, приносимый в систему поверхностью кремнезема, может привести к росту молекулярной подвижности вблизи межфазной границы, стимулировать процесс более плотной упаковки макромолекулярных цепей и переход системы в более равновесное состояние. При некотором «критическом» содержании наполнителя начинает превалировать разрыхляющее действие вследствие накопления дефектов с увеличением объемного вклада межфазной границы. Конкуренция структурной релаксации и «ослабляющего» влияния межфазной границы, вероятно, определяет положение и величину максимума адгезии.

Таким образом, введение высокодисперсных модифицированных наполнителей по-

звояет повысить адгезионную прочность эпоксифенольного композита. Наибольшая эффективность модификации достигается при использовании диэтиленгликоля. Вероятным механизмом роста адгезионной прочности является увеличение когезионного вза-

имодействия в результате доупаковки макромолекулярных цепей модифицированной поверхностью наполнителя, селективной адсорбции низкомолекулярных фракций и усиления межмолекулярного взаимодействия на межфазной границе.

Список использованной литературы:

1. Белый В.А., Егоренков Ю.М., Плескачевский Н.А. Адгезия полимеров к металлам. Минск: Наука и техника, 1970. 285 с.
2. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М: Химия, 1974, 392 с.
3. Вакула В.Л., Притыкин Л.М. Физическая химия адгезии полимеров. - М: Химия, 1984. – 224 с.
4. Воронин И.В., Кондрашов Э.К. Долговечность адгезионных связей полимерных покрытий // ЛКМ, 1991, №1, с. 25-26.
5. Евтюков Н.З. Стабилизация адгезии лакокрасочных покрытий в водных средах // Лакокрасочные материалы и их применение, 1992, №6, с. 38-41.
6. Ермилов П.И., Индейкин Е.А. Физическая химия пигментов и пигментированных материалов. Ярославль, ЯПИ, 1979. 80 с.
7. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. М.: Химия, 1977, 352с.
8. Тишин С.А., Шипилевский Б.А., Тишин В.А. и др. Адгезионные свойства эпоксидных полимеров в присутствии высокодисперсных кремнеземов с модифицированной поверхностью // ЛКМ, 1991, №6.
9. Чупеев М.А. и др. Лакокрасочные материалы и их применение, 1970, №5, с. 47-49.
10. Якунина Г.В., Ермилов П.И., Говорова Г.Я. Лакокрасочные материалы и их применение, 1970, №4, с. 9-11.
11. Плугатырь В.И. Повышение адгезионной прочности и ресурса эпоксифенольных лакокрасочных покрытий нефтегазового оборудования. Канд. диссертация. Уфа, УГНТУ – 2004, 130 с.

Статья рекомендована к публикации 29.05.06