

Russian Coatings Journal

Входит в перечень ВАК

ISSN 0130-9013

ЛКМ



ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Lakokrasochnye Materialy i Ikh Primenenie

№ 1-2/2017 ♦ WWW.PAINT-MEDIA.COM, WWW.ЛАКИКРАСКИ.РФ ♦ ИЗДАЕТСЯ С 1960 ГОДА

Итальянская традиция цвета в России



ПИГМЕНТНЫЕ ПАСТЫ И КОЛЕРОВОЧНЫЕ СИСТЕМЫ



EuroColori
YOUR BEST PARTNER IN COLOR STRATEGY



Issued since 1960, monthly, double-blind peer-reviewed

www.paint-media.com • journal@paint-media.com • +7 499 272 45 70 • 8 985 193 97 79

Editor-in-chief: Andrutskaya O.M. om@paint-media.com

Editorial Board:

- Antipov E. M.**, Professor, Head of Department "Chemical technology of polymeric film-forming systems", D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, antipov@ips.ac.ru
Babkin O. E., Dr. tech. sci., Professor, head of Department "Technology of polymers and composites", St.Petersburg State University of Film and Television, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russian Federation, obabkin@rambler.ru
Indeikin E. A., Professor of the Department "Chemical technology of organic coatings" Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russian Federation, indeikinea@ystu.ru
Kaverinsky V.S., Ph.D. tech. sci., Consultant, Yaroslavl, Russian Federation, dvk1@rambler.ru
Kvasnikov M. Yu., Dr. tech.sci., Professor, Chemical technology of composite coatings, D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, kvasnikovm@mail.ru
Kudryavtsev, B. B., Ph.D. chem.sci., Consultant, Moscow, Russian Federation, bkudryavcev@mail.ru
Kuleshova, I. D., Ph.D. chem.sci., Deputy General Director, LLC "Prime Top Industry", Moscow, Russian Federation, IrinaD_Kuleshova@mail.ru
Manerov, Vladimir B., Ph.D. chem.sci., RCSA (Russian Coating Scientific Association), Yaroslavl, Russian Federation, vmanerov@yarli.ru
Mashlyakovskiy, Leonid N., Ph.D. chem.sci., Professor, Head of Department "Chemical technology of organic coatings" St. Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russian Federation, orgpokr@lti-gti.ru
Menshikov V. V., D. tech.sci., Deputy Head of the Department "Innovative materials and corrosion protection" D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, a member of the coordinating Council of the Ministry of industry and science of the Russian Federation on priority areas "Chemistry and new technologies", "Fuel and energy". Honorary chemist of the Russian Federation, Moscow, Russian Federation
Semina R.A., Ph.D. chem.sci., Deputy General Director for science of LCC "Raduga Sintez", Moscow, Russian Federation, semina@raduga-sintez.ru
Stepin S. N., D. chem. sci., Head of Department Kazan National Research Technological University, Department of Chemical Technology of Varnishes and Paint Coatings, Kazan, Russian Federation, stepin@kstu.ru

СОДЕРЖАНИЕ

4, 16, 62 НОВОСТИ

ТОЧКА ЗРЕНИЯ

- 12** Российский рынок диоксида титана: вслед за «Титаником» или навстречу новым горизонтам? — Ю. Е. Иванов
18 Слияния и поглощения на западе и их влияние на российский лакокрасочный рынок — Г. В. Аверьянов

ЭКОЛОГИЯ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

- 17** Безопасное будущее

ПРОДУКТЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ

- 25** Синтетические композиционные наполнители и их свойства — д.т.н. Л. Г. Герасимова, д.т.н. М. В. Маслова, к.т.н. Е. С. Шукина, Ю. Г. Киселев
40 Влияние характеристик пентаэритрита на термолиз огнезащитных лакокрасочных материалов вспучивающегося типа — к.т.н. О. А. Зыбина, Р. А. Гавахунова, д.т.н. О. Э. Бабкин, д.т.н. М. В. Сильников
44 Долговременная противокоррозионная защита пассажирского подвижного состава лакокрасочными материалами: анализ проблемы — А. И. Симонов, к.т.н. Т. А. Романова
48 Лакокрасочный материал для катодного электроосаждения на основе полиэлектролитного пленкообразователя и ацетата цинка — А. В. Павлов, д.т.н. М. Ю. Кvasnikov, Н. О. Баранов, А. Д. Зеленская, Р. С. Баталов
54 Изучение сорбционной способности водорастворимых карбамидоформальдегидных олигомеров, имеющих различную агрегативную устойчивость, на керамической поверхности — к.т.н. Г. Н. Папулова

СЫРЬЕ. ПОЛУПРОДУКТЫ И МАТЕРИАЛЫ

- 20** Кремнийорганические модификаторы для получения полиуретановых покрытий с улучшенными свойствами — к.х.н. Д. Чернышов
33 Новые решения для противокоррозионной защиты — к.х.н. В. С. Каверинский, Д. В. Каверинский
51 Окраска клееного бруса — д.т.н. А. С. Дринберг, Т. Э. Выжлецова

СОБЫТИЯ

- 30** Новое оборудование НПО «ТЕКСА ХИММАШ» — О. М. Андруцкая
36 Международный лакокрасочный форум
58 ВАШ НАВИГАТОР

CONTENT

4, 16, 62 NEWS

POINT OF VIEW

- 12** The Russian market of titanium dioxide: after «Titanic» or towards new horizons? — Ivanov Yu. E.
18 Mergers and acquisitions in the west and their impact on the Russian paint market — Averyanov G. V.

ENVIRONMENT AND RESOURCE

- 17** Safe future

PRODUCTS AND RESEARCH

- 25** Synthetic composite fillers and their properties — Dr. Gerasimov L. G., Ph. D. Maslova M. V., Ph. D. Shchukina E. S., Kiselev Yu. G.
40 The influence of pentaerythritol's properties on thermolysis of flame retardant intumescent paints — Ph.D. Zybina O. A., Gavakhunova R. A., Dr. Sci. Tech. Babkin O. E., Dr. Sci. Tech. Silnikov M. V.
44 Long-term corrosion protection of the passenger carriages: problem analysis — Simonov A. I., Ph. D. Romanova T. A.
48 Coating for cathodic electrodeposition based on polyelectrolyte film former and zinc acetate — Pavlov A. V., Ph. D. Kvasnikov M. Yu., Baranov N. O., Zelensky A. D., Batalov R. S.
54 A study of the sorption capacity of the water-soluble urea-formaldehyde oligomers having different aggregate stability, on the ceramic surface — Ph. D. Papulova G. N.

RAW MATERIALS. INTERMEDIATES AND MATERIALS

- 20** Silicone modifiers for polyurethane coatings with improved properties — Ph.D. Chernyshov . D. D.
33 New solutions for corrosion protection — Ph. D. Kaverinsky V. S., Kaverinsky D. V.
51 Coating for glued laminated timber — Dr. Drinberg A. S., Vyzhletsova T. E.

EVENTS

- 30** New equipment by «TEKSA Khimmash» — Andrutskaya O. M.
36 International Coatings Forum
58 YOUR NAVIGATOR

SYNTHETIC COMPOSITE FILLERS AND THEIR PROPERTIES

Dr. Sc. (Engineering) Gerasimova L.G., Dr. Sc. (Engineering) Maslova M.V., Ph. D. (Engineering) Shchukina E.S., Kiselev Yu. G.

The I. V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences,
Academgorodok, 26, Apatity, 184209, Russia
E-mail: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

The production of materials that perform the functions of protection and insulation (sealing) of products from external influences, belongs to one of the successfully developing areas of chemical technology. Such materials include coatings, glues and sealants, which are 20-30% composed of inorganic fillers. The most widely used fillers are titanium dioxide and silica. The physicochemical and technical properties of the fillers greatly influence the properties of insulating materials. Typically, the technology for obtaining such products involves complex technological redevelopments, which increases their cost. The materials of the article represent new versions of composite titanosilicate filler technology obtained by co-precipitation or superfine grinding of components. There were determined conditions for the directed synthesis of a given composition of the compositions, structure and dispersion, providing high performance characteristics of filling material. Nanosized composite powders obtained in this way comprised titanium dioxide (IV) of rutile or anatase modification, which is embedded into an X-ray amorphous matrix of silica or a carrier (core) of the silica shell. Using technical materials instead of pure reagents for synthesis, will help to reduce the cost of the fillers and expand their areas of application.

Keywords: *inorganic fillers, composite fillers, titanosilicate, silica, titanium dioxide*

ВВЕДЕНИЕ

Неорганические наполнители широко используются в производстве лакокрасочных и строительных материалов, бумаги, пластмасс, изолирующих и защитных материалов и др. [1–4]. Важную роль в повышении эксплуатационных свойств получаемых материалов играют состав наполнителей и их физикохимические и технические свойства, которые так или иначе связаны со способами их получения. В частности чем меньше размер частиц наполнителя, тем выше степень гомогенизации рецептурного состава и меньше энергетические затраты при получении продуктов, содержащих эти наполнители. У каждого наполнителя свои свойства и, соответственно, свои индивидуальные функции, что и повышает качество конечной продукции. Зачастую в рецептуру наряду с пигментами добавляют не один, а несколько синтетических наполнителей. Наиболее часто в состав рецептур вышеперечисленных материалов вводят диоксид титана рутильной модификации и диоксид кремния. Технология получения таких продуктов включает сложные технологические переделы [5, 6], что повышает их стоимость. С этой точки зрения композиционные наполнители обладают рядом преимуществ. Во-первых, их можно получать из минеральных и химических техногенных отходов, т.е. с меньшими материальными затратами. Во-вторых, такие композиции обладают не только свойствами входящих в их состав компонентов, но и приобретают новые свойства, которые зачастую значительно повышают эффективность их использования. Их смешивание в

процессе диспергирования с другими компонентами рецептур требует меньших временных и, соответственно, энергетических затрат.

Цели настоящего исследования — изучение условий получения композиционных наполнителей на основе оксидов титана и кремния, исследование морфологических свойств поверхности частиц, состава и свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали следующие материалы: сфеновый концентрат — титаносиликат кальция CaSiTiO_5 , титановую соль — аммоний сульфат титана (IV) $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ — (СТА), гидратированный титаносиликатный осадок (ТСО), диоксид титана (анатаз), диоксид кремния и оксид цинка (марка Ч). Некоторые характеристики компонентов приведены в *таблице 1*.

Гидратированный ТСО получали при взаимодействии сфена с 30–32%-ной соляной кислотой при кипячении реакционной массы в течение 10 ч по реакции:



В этих условиях происходит образование гидратированного осадка композиционного состава, кальций из-за высокой растворимости остается в солянокислотной жидкой фазе [7]. Осадок тщательно промывали водой, после чего проводили высокотемпературную обработку при 650–900°C с получением титаносиликатной композиции.

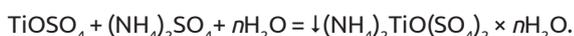
Таблица 1. Характеристика объектов исследования

Материалы	Характеристика
Сфеновый концентрат	Содержание TiO_2 не менее 30%, фракция частиц — <40 мкм
$(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \times \text{H}_2\text{O}$	Содержание TiO_2 — 20,8%
Титаносиликатный осадок	Содержание летучих мас.% — 24,5; TiO_2 — 63,2; SiO_2 — 11,3 Фазы: рутил + анатаз и рентгеноаморфный кремнезем
Диоксид титана	Содержание TiO_2 — 96%, $S_{\text{уд}}$ — 3,61 см ² /г, анатаз, фракция частиц — 2–50 мкм
Диоксид кремния (кремнезем)	Содержание SiO_2 — 92,8%, $S_{\text{уд}}$ — 38,9 см ² /г, фракция частиц — 0,5–15 мкм

Таблица 2. Фазовый состав полученного осадка

№ п/п	Условия термообработки	Фазовый состав исследуемых образцов
ТСО исх.	Просушен на воздухе	Рутил + анатаз, рентгеноаморфный кремнезем
1	ТСО прокален при 650 °С	Рутил + анатаз, рентгеноаморфный кремнезем
2	ТСО прокален при 750 °С	Рутил, рентгеноаморфный кремнезем
3	ТСО прокален при 900 °С	Рутил, рентгеноаморфный кремнезем

Другой способ получения указанной композиции основан на супертонком измельчении смеси, состоящей из анатаза и кремнезема. Анатаз получали термолизом титановой соли — СТА [8]. СТА выделяли кристаллизацией из сульфатного раствора титана(IV), образующегося в процессе взаимодействия сфена с серной кислотой [9,10]. Высаживающим реагентом служил кристаллический сульфат аммония:



Условия кристаллизации приведены в работе [11]. Термолиз из СТА проводили при 850 °С.

Для совместного измельчения компонентов использовали планетарную мельницу типа «Pulverisette-7». Емкость для измельчения (стакан) — 50 мл, количество стаканов — 4, титановые шары диаметром 10 мм. Стенки стаканов и шары выполнены из титана. Скорость вращения стаканов — 600 об/мин. Соотношение шары: измельчаемый материал — 10:1. Количество измельчаемого материала — 6 г в один стакан. Продолжительность цикла механической активации — 1 ч. Затем гомогенизированную смесь подвергали термолизу. Выбранный метод измельчения совмещается с механоактивацией твердых материалов и поэтому широко используется в химической технологии [12–14].

Исследование образцов исходных материалов, промежуточных и конечных продуктов проводили с использованием химических и физико-химических методов. Фазовый состав определяли с помощью рентгенофазового и дифференциально-термического методов анализа. Рентгенограммы снимали на приборе «Shimadzu» со скоростью 0,02°/с в диапазоне 2θ = 6–180°, термограммы — с помощью «ПРТ-1000» с Pt–PtRh-термопарой со скоростью 10°/мин, эталон — Al₂O₃. Также использовали сканирующий растровый микроскоп «SEMLEO 420», а для характеристики поверхностных свойств порошков — анализатор поверхности «MicrometricsASAP 2000». Удельную поверхность определяли на приборе «TriStar 3020» по методу BET с адсорбцией-десорбцией азота. Химический состав, включая микропримеси, определяли рентгенофлуоресцентным анализом с использованием спектрографа «МАКС-GV».

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таблица 3. Поверхностные свойства и размер частиц исследуемых образцов

Т обработки ТСО, °С	S _{уд} , м ² /г (BET)	Общий объем пор, см ³ /г(по адсорбции)	D пор, нм	Диаметр частиц, нм
650	19,98	0,066	9,41	102,3
750	20,84	0,070	11,85	112,8
900	7,28	0,036	21.63	154,1

Получение титаносиликатной композиции из титаносиликатного осадка

Для выбора режима термообработки (термолиза) с получением оксидной композиции ТСО прокалывали в муфельной печи при 650, 750 и 900 °С в течение 2,5 ч. Прокаленный продукт сначала измельчали на лабораторной вибрационной мельнице, а затем определяли его фазовый состав и устанавливали некоторые показатели свойств по известным методикам: pH водной вытяжки, водорастворимые соединения (ВРС), масляное число (МЧ), разбеливающую способность (R), водоемкость (V) [15].

Данные таблицы 2 показывают, что повышение температуры термолиза ТСО сопровождается переходом анатаза в фазу рутила со стабильной кристаллической структурой. При температуре выше 750 °С анатаз в составе твердой фазы отсутствует.

Повышение температуры до 900 °С приводит к уплотнению структуры осадка, о чем свидетельствует резкое снижение показателя его удельной поверхности. При этом пористость частиц порошка уменьшается примерно в 2 раза, а диаметр пор увеличивается (табл. 3). При расчете размера частиц с учетом их удельной поверхности использовали формулу $D = 6/S_{уд} \times \rho$, где D — диаметр частиц, ρ — плотность частиц. Диаметр частиц увеличивается по мере повышения температуры их прокалывания в 1,5 раза.

Анализ термограмм, представленных на рисунке 1, показал, что в интервале температуры от 69 до 345 °С происходит удаление свободной и кристаллизационной воды. Ее общие потери составляют 6,31%. Вода присутствует в составе ТСО в виде малогидратированных компонентов MeO₂ × nH₂O, где Me — Si и Ti. Гидратированный диоксид титана изначально

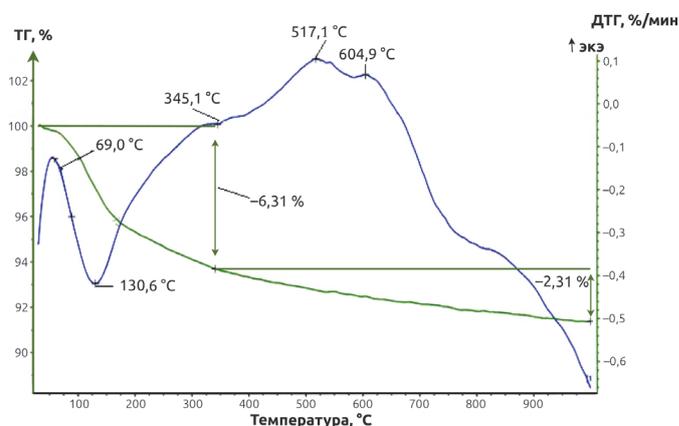


Рис. 1. Термограмма образца титаносиликатного осадка

Таблица 4. Показатели свойств композиции

Режим прокаливания ТСО	ВРС, %	pH	МЧ, г/100г продукта
650 °С — 2ч	2,05	5,60	27
650 °С — 3,5ч	0,89	6,51	25,4
750 °С — 2ч	0,45	6,88	28,6

имеет кристаллическую структуру. Ее окончательное формирование завершается при температуре чуть выше 600 °С с потерей массы 2,31% (экзоэффекты, соответствующие разложению примеси оксихлорида титана, — 547,1 °С и перекристаллизации анатаза в рутил — 604,9 °С). Можно предположить, что температура 650–750 °С приемлема для формирования рутильной структуры титанового компонента.

В таблице 4 приведены данные по влиянию режима прокаливания ТСО на свойства композиционного продукта.

Прокаливания ТСО при 650 °С в течение 2ч недостаточно для полного удаления кислотного аниона (Cl⁻) из осадка — об этом свидетельствуют показатели ВРС и pH водной вытяжки. При повышении продолжительности прокаливания до 3,5 ч, а также при увеличении температуры до 750 °С повышается скорость удаления хлора, что ускоряет процесс формирования диоксида титана со структурой рутила. При этом насыпная масса (насыпная плотность) образцов изменяется в узком интервале 760–790 г/дм³. Такой продукт можно использовать для приготовления атмосферостойких кремнийорганических красок, дополнительно обладающих высокими показателями термо- и водостойкости [4].

ПОЛУЧЕНИЕ ТИТАНОСИЛИКАТНОЙ КОМПОЗИЦИИ ИЗ ОКСИДОВ ТИТАНА И КРЕМНИЯ СОВМЕСТНЫМ УЛЬТРАТОНКИМ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕМ

Навеску диоксида титана, полученного термолизом СТА, измельчали в механической ступке вместе с кремнеземом. Соотношение компонентов по массе TiO₂:SiO₂ — 1:0,1 и 1:1. Приготовленную смесь помещали в планетарную мельницу, через 1 ч порошки извлекали и изучали их состав и свойства. С помощью рентгенофлуоресцентного анализа установлено, что в процессе измельчения смеси с исходным отношением компонентов TiO₂:SiO₂=1:0,1 энергия интенсивного механического воздействия (удар) вызывает деформацию первичной структуры, а повышение температуры в точке удара

способствует частичной перекристаллизации анатаза в рутил на 5–6% (рис. 2а). Увеличение количества кремнезема в смеси препятствует этому процессу за счет поглощения им энергии, приводящей к перестройке структуры (рис.2б).

Фракционный состав порошков ультраизмельченных оксидов практически идентичен (рис. 3). Размер агломератов, объединяющих наноразмерные кристаллиты, изменяется в незначительных пределах и соответствует следующим показателям: 50% — фракция частиц размером 1,038–1,761 мкм, 75% — 1,038–2,272, максимальный размер частиц не превышает 10 мкм.

Энергодисперсный анализ смеси компонентов (TiO₂:SiO₂ = 1:1) перед механоактивацией (рис. 4а) свидетельствует о низкой энергетической активности поверхностного слоя, а его состав (табл. 5) отражает присутствие титана и кремния в виде оксидов при незначительном количестве карбоната кальция на поверхности. Размер

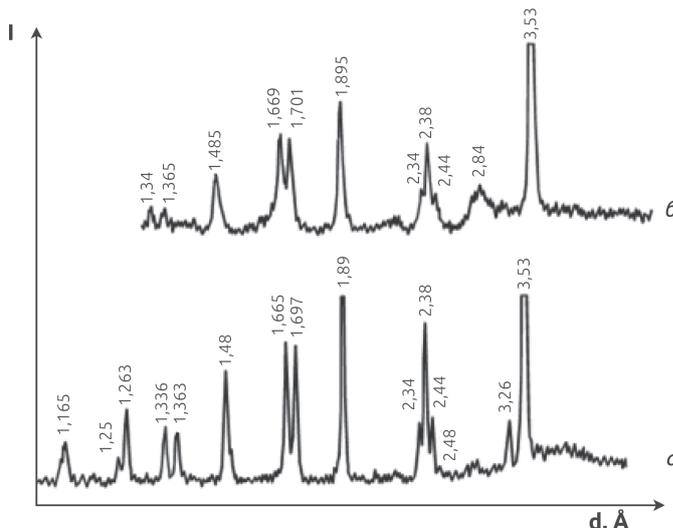


Рис. 2. Рентгенограммы композиций, полученных из оксидов с исходным соотношением TiO₂:SiO₂: а) 1:1; б) 1:0,1

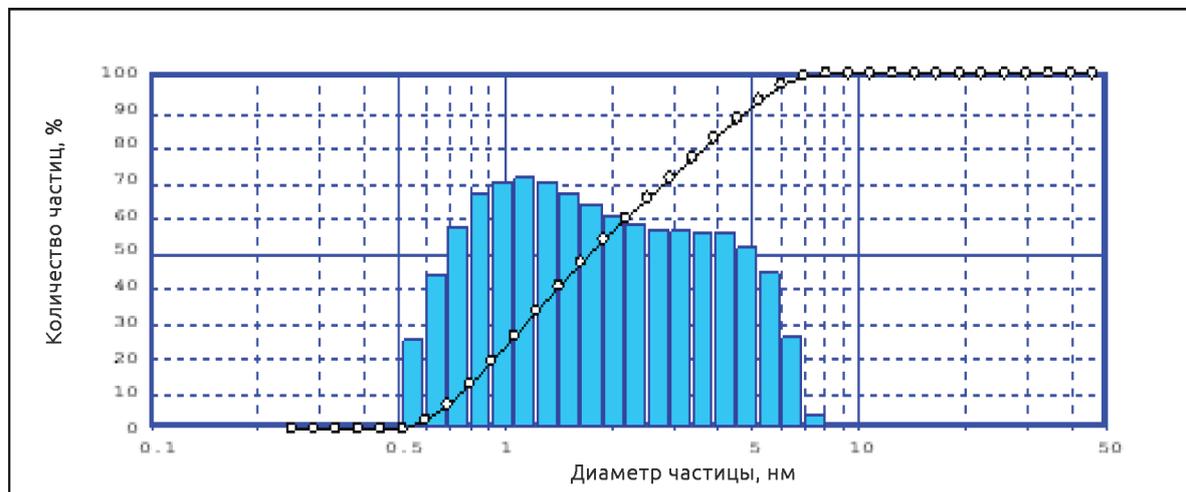


Рис. 3. Распределение частиц по размерам после механоактивации смеси диоксида титана и кремнезема

частиц компонентов смеси изменяется в пределах от 5 до 50 мкм (рис. 5а). Грани кристаллов достаточно четко выражены.

После механоактивации интенсивность энергоактивности поверхности значительно повысилась (рис. 4б) в основном за счет аморфизированного кремнезема. Отмечается присутствие карбоната кальция при полном отсутствии титана (табл. 5). Это свидетельствует о том, что поверхность титановых частиц покрыта аморфным слоем кремнезема (рис. 5б). Размер частиц образца оболочкового строения не превышает 10 мкм, грани кристаллов сглажены.

Анализируя морфологические свойства поверхности частиц композиций (табл. 6), можно сказать, что их удельная поверхность после механоактивации повышается на 30% при исходном соотношении $TiO_2 : SiO_2 = 1:0,1$ и незначительно уменьшается при $TiO_2 : SiO_2 = 1:1$ по сравнению с показателем исходной смеси. Общей объем пор несколько выше в композиции с повышенным содержанием кремнезема. Судя по размеру, поровая система мезопористая.

Состав и показатели свойств полученных композиций приведены в таблице 7.

Полученные композиции могут использоваться при производстве пластмасс, титаносиликатных эмалей, изделий строительного назначения (сухие строительные смеси, линолеум и др.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием доступных и дешевых материалов получены прекурсоры для синтеза композиционных пигментных

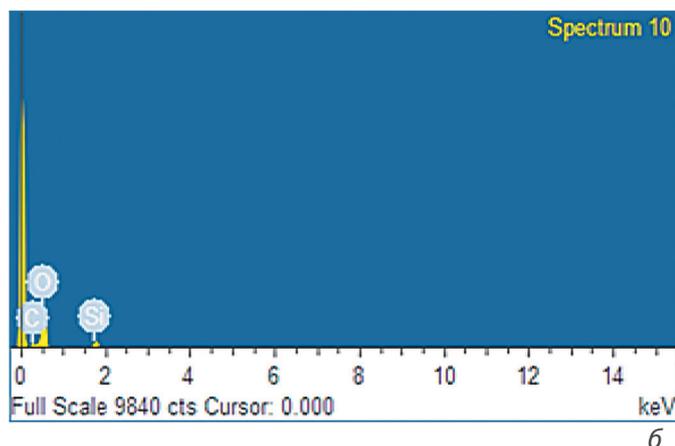
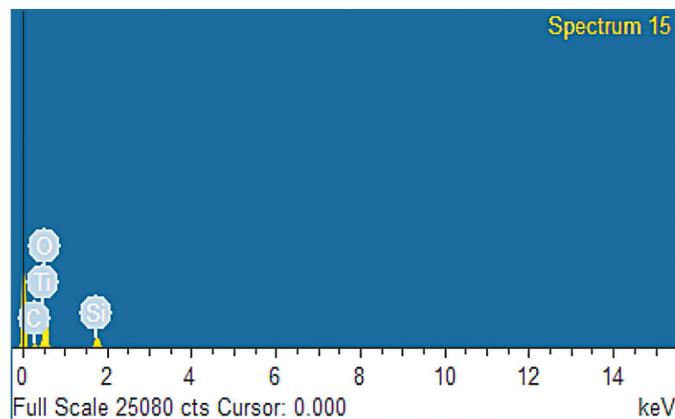
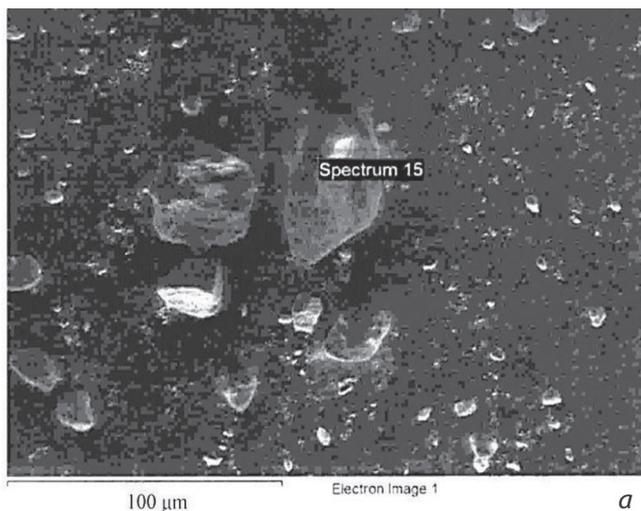
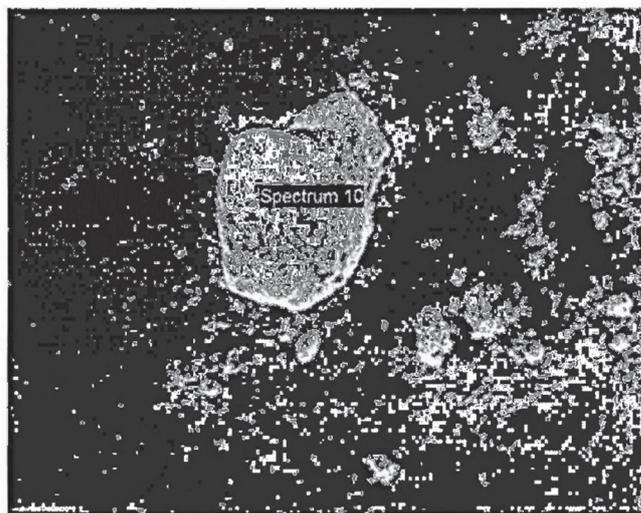


Рис. 4. Энергодисперсионный анализ поверхности частиц: а) образец до механоактивации; б) образец после механоактивации



Масштаб 100 мкм



Масштаб 20 мкм

Рис. 5. СЭМ-изображение образцов: а) частицы до механоактивации; б) частицы после механоактивации

наполнителей титаносиликатного состава. Изучены два варианта синтеза, основанные на жидко- (химическая реакция) и твердофазной (механоактивация) гомогенизации исходных компонентов. Определены условия направленного синтеза композиций заданного состава, структуры и дисперсности, обеспечивающие высокие эксплуатационные свойства

Таблица 5. Состав поверхностного слоя частиц смеси

Элемент	Масс. %	Атом. %	Масс. %	Атом. %	Примечание
	до механоактивации	до механоактивации	после механоактивации	после механоактивации	
C	5,08	9,51	7,53	11,07	C — CaCO ₃
O	44,13	62,07	64,92	71,62	O — SiO ₂
Si	13,76	11,03	27,55	17,31	Si — SiO ₂
Ti	37,03	17,40	—	—	Ti — Ti

Таблица 6. Поверхностные свойства композиций

TiO ₂ : SiO ₂ в исходной смеси	S _{уд} , м ² /г (BET)	V _{пор} , см ³ /г	D _{пор} , нм
1:0,1	10,80	0,080	20,61
1:1	25,75	0,103	16,93

Таблица 7. Состав и свойства титаносиликатных композиций

TiO ₂ :SiO ₂ в исходной смеси	pH	ВРС, %	МЧ, г/100 г продукта	V, г/100 г продукта	TiO ₂ , %	SiO ₂ , %	R, усл.ед.
1:0,1	6,61	0,51	22,5	18,2	92,73	7,26	650
1:1	5,98	0,76	34,8	35,3	52,93	47,06	250

наполнителей. Получаемые при этом наноразмерные композиционные порошки состоят из диоксида титана (IV) рутильной или анатазной модификации, который внедрен в рентгеноаморфную матрицу кремнезема или является носителем (ядром) кремнеземной оболочки. Композиции характеризуются узким фракционным составом и обладают свойствами, гарантирующими их эффективное использование в составе рецептур различных функциональных материалов. Использование для синтеза в основном технических материалов, а не чистых реагентов будет способствовать снижению стоимости наполнителей и расширению областей их применения. ♦

1.

REFERENCES

- Gerasimova L.G., Skorokhodova O.N. *Napolniteli dlya lakokrasochnoy promyshlennosti* [Fillers for coatings], Moscow, LKM-press publ., 2011, 237 p.
- Mudrov O.A., Savchenko I.M., Shitov V.S. *Spravochnik po elastomernym pokrytiyam i germetikam v sudostryenii* [Reference book on elastomeric coatings and sealants in ships construction], Leningrad, Nauka publ., 1981, 119 p.
- Gerasimova L.G., Kuz'mich Yu.V., Shchukina Ye.S., Maslova M.V. Tverdofaznyy sintez titanovykh soedineniy [Solid-phase synthesis of titanium compounds]. *Perspektivnyye materialy*, 2014, no 1, pp. 65–70 (in Russ.)
- Chuppina S.V., Zhabrev V.A. Khimicheskiye reaktsii i mezhfaznyye vzaimodeystviya kak osnova sinteza i degradatsii organosilikatnykh kompozitsiy [Chemical reactions and interfacial interactions as a basis for synthesis and degradation of organosilicon compositions]. *Entsiklopediya inzhenera-khimika*, 2009, no 12, pp. 24–34 (in Russ.)
- Belen'kiy Ye.F., Riskin I.V. *Khimiya i tekhnologiya pigmentov* [Chemistry and technology of pigments] Leningrad, Khimiya publ., 1974, 653 p.
- Mayorov D.V. *Issledovaniye i usovershenstvovaniye sernokislotoy tekhnologii nefelina i polucheniya koagulyanta dlya ochistki vody: Avtoreferat diss. ... kand. tekhn. nauk* [Research and improvement of sulfuric acid technology of nepheline and production of coagulant for water purification, Autoabstract of the Ph.D.in tech. diss.]. Apatity, 2001, 23 p.
- Gerasimova L.G., Maslova M.V., Shchukina Ye.S. Polucheniye titansoderzhashchikh materialov pri pererabotke sfena i perovskita [Obtaining of titanium-containing materials during processing of sphene and perovskite]. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2009, no 11, pp. 674–680. (in Russ.)
- Gerasimova L.G., Nikolayev A.I., Maslova M.V., Shchukina Ye.S. Nanorazmernyy dioksid titana dlya termostoykikh germetikov [Nanoscale titanium dioxide for heat-resistant sealants]. *Klei. Germetiki. Tekhnologii*. 2014, no 4, pp. 9–15. (in Russ.)
- Maslova M.V., Gerasimova L.G., Motov D.L. Sernokislotoy vskrytiye sfenovogo kontsentrata v prisutstvii gidroksida alyuminiya [Sulfuric acid opening of sphenic concentrate in the presence of aluminum hydroxide]. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2002, no 6, pp. 24–29. (in Russ.)
- Lazareva I.V., Gerasimova L.G., Maslova M.V., Okhrimenko R.F. Vzaimodeystviye sfena s rastvorom sernoy kisloty [The interaction of sphene with a solution of sulfuric acid]. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2006, vol.79, no 1, pp. 18–21 (in Russ.).
- Motov D.L., Godneva M.M. *Sul'fatnye i ftorsul'fatnye soedineniya ehlementov IV gruppy: formirovaniye i svoystva* [Fluoric, Sulfatic and Fluorosulfatic Compounds of Group IV Elements: Forming and Properties], St. Petersburg, Nauka publ., 2009, 307 p.
- Kalinkin A.M. Fiziko-khimicheskiye protsessy, protekayushchiye pri mekhanicheskoy aktivatsii titan i kal'tsiy sodержashchikh mineralov [Physico-chemical processes occurring during mechanical activation of titanium and calcium containing minerals]. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2007? vol. 80, no 10, pp.1585–1591. (in Russ.)
- Avvakumov E.G., Kalinkin A.M., Kalinkina E.V. Experience of using of continuous action centrifugal mill for mechanical activation of titanite // *Sbornik tezisov dokladov III Mezhdunarodnoy konferentsii «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (FBMT-2009)* [Collection of abstracts of the III international conference FBMT-2009]. Novosibirsk, 2009, 228 p.
- Gerasimova L.G., Maslova M.V., Shchukina Ye.S. Rol' mekhanooaktivatsii pri poluchenii mineral'nogo pigmenta-napolnitelya iz titanita [The role of mechanoactivation in the production of mineral pigment-filler from titanite]. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2010, vol. 83, issue 12, pp. 1953–1959 (In Russ.).
- Livshits M.L. *Tekhnicheskyy analiz i kontrol' proizvodstva lakov i krasok* [Technical analysis and control of production of varnishes and paints]. Moscow, Vysshaya shkola publ., 1987, 253 p.

THE INFLUENCE OF PENTAERYTHRITOL'S PROPERTIES ON THERMOLYSIS OF FIRE-PROTECTIVE INTUMESCENT PAINTS

Ph.D. Zybina O. A. ¹, Gavakhunova R. A. ¹, Dr. Sci. Tech. Babkin O. E. ², Dr. Sci. Tech. Silnikov M. V. ¹

¹Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University, Saint-Petersburg (ex Leningrad), Russia

² St.Petersburg State University of Film and Television, Saint-Petersburg, Russia

E-mail: zybina@gefest-spb.ru

The article reviews the influence of pentaerythritol of different Russian trademarks produced by PJSC «Metafrax» on the process of thermolysis of fire-protective paints, which are used for the protection of steel constructions. The research uses the method of thermal analysis and it's proven that some characteristics of pentaerythritol can determine the fire-protective properties of coatings. The main significant characteristics of pentaerythritol are determined – the degree of grinding, purity and melting point. As the result we determined the most suitable marks of pentaerythritol produced by «Metafrax» for fire-protective paints. The results of testing coatings, containing various marks of Metafrax pentaerythritol, show that fine grinded marks of pentaerythritol provided higher coefficient of intumescence, which is expected. Notably, the finely dispersed marks provide higher heat resistance, as the endothermic peak on the thermic analysis data graph is in the area of higher temperatures, by which pentaerythritol degrades and the rate of mass loss is lower than with more coarsely grinded varieties of pentaerythritol.

Keywords: *fire-protective swelling paints, intumescent coatings, thermal analysis, coefficient of swelling, pentaerythritol.*

Неотъемлемой частью профилактических мер в решении задач противопожарной защиты зданий и сооружений

является огнезащита строительных конструкций. В этой области широкое применение получили вспучивающиеся (интумесцентные) огнезащитные лакокрасочные материалы (ЛКМ).

Обзор литературных источников и патентных описаний наглядно показывает, что оптимальным на сегодняшний день, с точки зрения огнезащитной эффективности и технологической практики применения, является использование традиционных огнезащитных вспучивающихся композиций (ОВК), включающих триаду веществ: пентаэритрит (ПЭ), меламин (МА) и полифосфат аммония (ПФА) [1].

Пентаэритрит $C(CH_2OH)_4$ — тетраметилолметан, 2,2-ди-(оксиметил)-1,3-пропандиол, как показывает технологическая практика создания и применения огнезащитных вспучивающихся красок, обязательный компонент интумесцентной антипиреновой композиции. Его замена веществами, считающимися функциональными аналогами последнего (целлюлоза, крахмал, декстрин), приводит к существенному снижению огнезащитной эффективности вспучивающегося покрытия. Российский рынок достаточно насыщен импортным пентаэритритом удовлетворительного качества, но отечественный потребитель нуждается в отечественном продукте, особенно в сложившихся экономических условиях. На сегодняшний день ПАО «Метафракс» является, по сути, единственным производителем пентаэритрита на отечественном рынке и многие производители огнезащитных красок обратили взор на данный продукт.

Из практики создания и применения вспучивающихся огнезащитных покрытий известно, что изменение физико-химических свойств ингредиентов композиций меняет характер процессов, протекающих при термолитическом синтезе пенококсового слоя, и влияет на огнезащитную эффективность покрытия в целом [2]. Авторы предприняли попытку выявить марку пентаэритрита, обладающую оптимальными свойствами для приготовления рецептур вспучивающихся лакокрасочных композиций [3]. Поскольку в последнее время в производстве огнезащитных вспучивающихся покрытий наметилась тенденция к импортозамещению, целью нашей работы стало изучение влияния

физико-химических свойств отечественного пентаэритрита производства ПАО «Метафракс» на процесс термолитического разложения огнезащитного покрытия.

Пентаэритрит в интумесцентных системах традиционно рассматривается как продукт, образующий поли- и олигоэферы с фосфорными кислотами [4]. Результаты наших исследований, опирающиеся на данные термического анализа, хромато-масс-спектрометрии, газовой хроматографии, ИК-спектроскопии, показывают, что в действительности пентаэритрит не что иное, как источник окислительного превращения в альдегиды [5–8]. Последние, вступая в реакцию с меламином, образуют макромолекулы, являющиеся основой субстрат-изолирующего пенококсового слоя [9].

Для оценки влияния характеристик пентаэритрита на свойства вспучивающихся красок важно представлять, как протекает интумесцентный процесс при термолитическом разложении огнезащитного покрытия: в диапазоне температур 200–260 °С, на активной поверхности диоксида титана пентаэритрит начинает разлагаться с образованием газообразных альдегидов, под их «давлением» вокруг частицы наполнителя образуется полость — зарождается ячейка. При взаимодействии меламин с альдегидами образуются полимерно-олигомерные структуры аминосмол. Параллельно синтезу смол происходит разложение ингредиентов, выделяющих аммиак, оксиды углерода и парообразную воду. Максимальная синхронность обеспечивается разложением полифосфата аммония. Газообразные продукты его деструкции, устремляясь к поверхности, вспенивают смоляную массу, а освободившаяся кислота запускает стремительную сшивку смолы в объеме. Итогом становится твердение вспененной массы и ее карбонизация. Это и есть защитный слой пенококсов, снижающий теплопроводность и сдерживающий скорость нагревания или начало горения защищаемой поверхности. Отверждение и сшивка смол в основном происходят за счет реакций имеющихся в них функциональных групп. Реакции отверждения ускоряются в результате катализирующего воздействия азота амидных групп и под влиянием продуктов разложения полифосфата аммония — фосфорных

Таблица 1. Характеристика образцов пентаэритрита, по данным производителя ПАО «Метафракс»

Характеристики пентаэритрита	Маркировка образца					
	1	2	3	4	5	6
Массовая доля монопентаэритрита, % *	98,9	98,9	96,8	96,8	94	94
Температура плавления, °С	260	260	251	251	242	242
Средний размер частиц, мкм	40	20	40	20	40	20

* Примеси: дипентаэритрит, бис-пентаэритритмоноформаль, сахаристые вещества, известь [12].

кислот. Характер реакций, протекающих при отверждении аминсмор, может определять свойства пенококка. Термические свойства меламинальдегидных смол определяются высокой термической стабильностью триазинных ядер и метиленовых групп, связанных с ними. Наиболее характерная особенность образующихся смол проявляется в сравнительно медленных равномерных потерях массы в широкой области температур. Подобное явление обусловлено тем, что на каждой стадии термического распада образуются продукты с возрастающей термостойкостью, поэтому происходит их своеобразная самотермостабилизация [10].

Для определения огнезащитной эффективности вспучивающихся красок применяются стандартизированные комплексные теплофизические испытания, максимально приближенные к условиям реального пожара. Данные методы трудоемки и дорогостоящи. Их целесообразно использовать на стадии сертификации материала. Поэтому для получения сравнительных данных использовали лабораторные методы оценки отдельных показателей, регистрируемых в результате термолиза интумесцентного покрытия, которые характеризуют изменение огнезащитных свойств последнего. Наиболее информативными, по нашему опыту, являются кратность интумесцентного слоя (коэффициент вспучивания) [11] и данные термического анализа.

Для исследования характеристик пентаэритрита нами были изготовлены образцы ОКВ, в состав которых вошли меламинам BASF, пентаэритрит производства «Метафракс», полифосфат аммония Exolit AP-422, диоксид титана DuPont R-706, сополимерная виниловая дисперсия Vinnapas CEZ 18 и технологические добавки. Композиции отличались только маркой пентаэритрита «Метафракс». Характеристики образцов пентаэритрита приведены в табл. 1.

Для проведения комплексного термического анализа вспучивающихся покрытий использовали прибор «Derivatograph Q-1500D» системы J. Paulik, P. Paulik, I. Erdey фирмы «MOM» (Венгрия) с автоматизированной приставкой для обработки полученных данных [13]. Опыты проводили при постоянной скорости нагрева образцов. Навеска образца составляла 0,05 г. Тигли платиновые. Чувствительность весов — 0,2 мг. Скорость нагрева — 10 °С/мин. Вещество сравнения — оксид алюминия.

Для определения коэффициента вспучивания металлические пластины с нанесенными образцами вспучивающихся покрытий известной толщины выдерживали в течение 5 минут в муфельной печи (при 700 °С), после формирования пенококка образцы охлаждали и измеряли толщину образовавшегося пенококкового слоя. Коэффициент вспучивания определяли как отношение

толщины пенококка к толщине сухого слоя исходного покрытия [14].

Результаты испытаний композиций с разными марками пентаэритрита производства «Метафракс» приведены в табл. 2. Все композиции продемонстрировали удовлетворительные интумесцентные свойства. У образцов, содержащих пентаэритрит более тонкого помола (20 мкм), коэффициент вспучивания оказался больше, чем у образцов со стандартным помолом (40 мкм). И это закономерно, поскольку известно, что скорость химических реакций возрастает с увеличением поверхности реагирующих веществ, а более тонкодисперсный пентаэритрит становится более доступным для других ингредиентов синтеза пенококка.

Также у образцов с более тонким помолом в сторону больших значений сдвигается эндотермический пик, соответствующий температуре разложения пентаэритрита на кривой ДТА и, по данным кривой ТГ, снижается скорость потери массы (табл. 2, рис. 1–6), которая характеризует термостойкость огнезащитных композиций. Наиболее термостойкими оказались образцы 4 и 6. Следует отметить, что данный показатель, и это видно из табл. 2, не коррелирует с коэффициентом вспучивания.

Изменение содержания примесей в пентаэритрите приводит к изменению температуры его разложения. Например, дипентаэритрит плавится при 221 °С; присутствуя в пентаэритрите, он снижает температуру плавления последнего. От начальной температуры разложения пентаэритрита зависит температура начала термолитического синтеза каркасной меламинальдегидной смолы — полимерно-олигомерной основы пенококка [15]. Так как большую часть примесей пентаэритрита составляют его производные (вещества, склонные в указанных топахимических условиях к аналогичному поведению, т.е. способные образовывать альдегиды), при снижении температуры термолиза огнезащитного покрытия качественный и количественный состав реакционной смеси существенно не изменяется. Обязательных ингредиентов для синтеза аминальдегидной основы пенококка достаточно. К тому же меламинам взаимодействует с образующимися реакционноспособными альдегидами в сравнительно широком концентрационном диапазоне последних. Из вышесказанного следует, что примеси, содержащиеся в рассмотренных марках пентаэритрита, не ухудшают огнезащитных показателей вспучивающихся покрытий. Зная чистоту пентаэритрита и температуру его плавления, можно направлено регулировать время срабатывания огнезащитного покрытия.

Выводы

По данным термического анализа ОКВ на основе

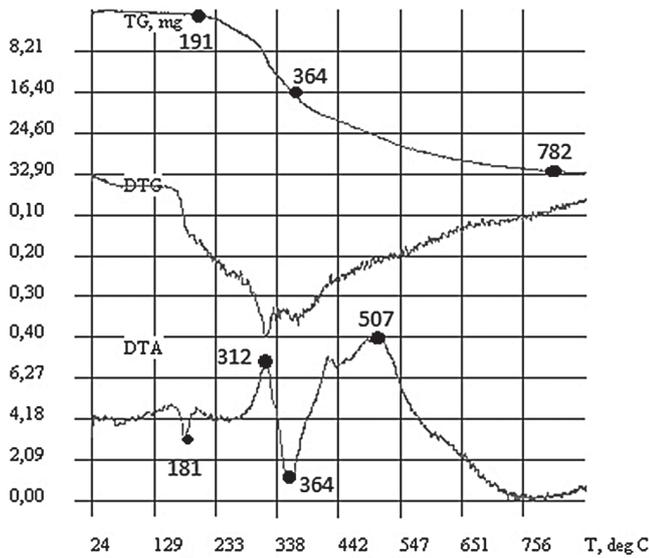


Рис. 1. Термограмма огнезащитной вспучивающейся композиции № 1

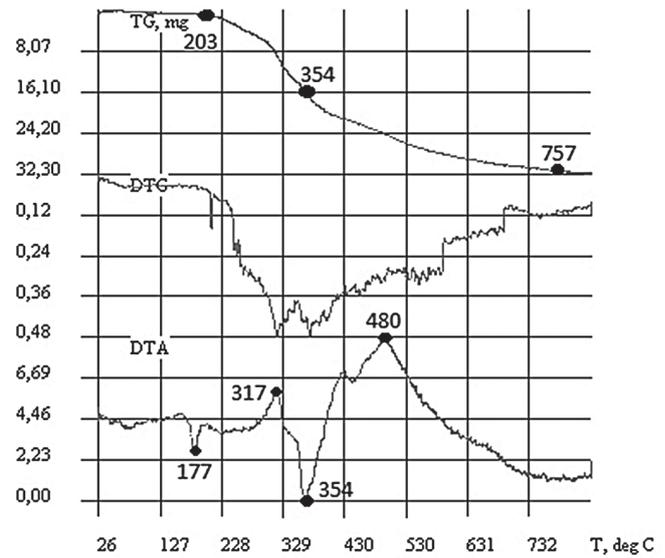


Рис. 2. Термограмма огнезащитной вспучивающейся композиции № 2

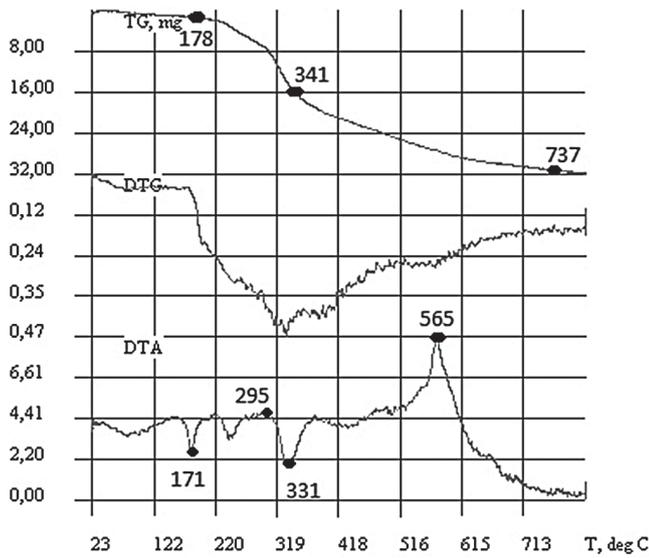


Рис. 3. Термограмма огнезащитной вспучивающейся композиции № 3

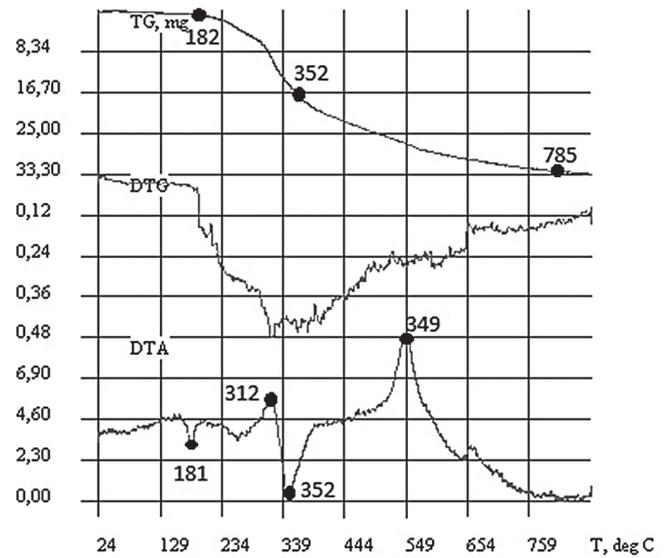


Рис. 4. Термограмма огнезащитной вспучивающейся композиции № 4

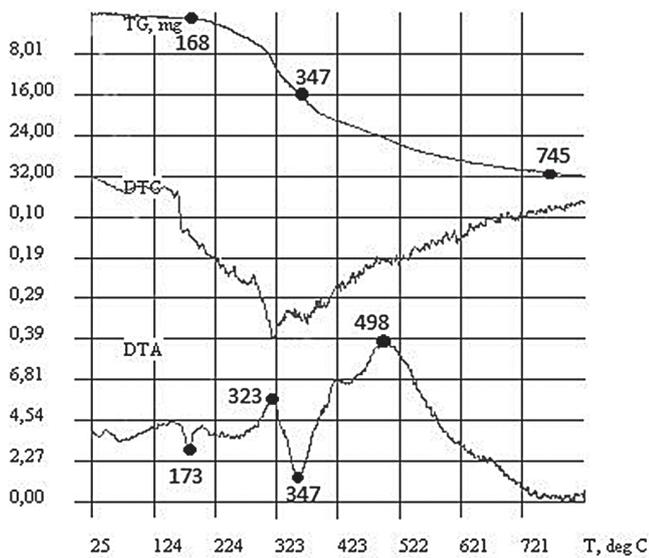


Рис. 5. Термограмма огнезащитной вспучивающейся композиции № 5

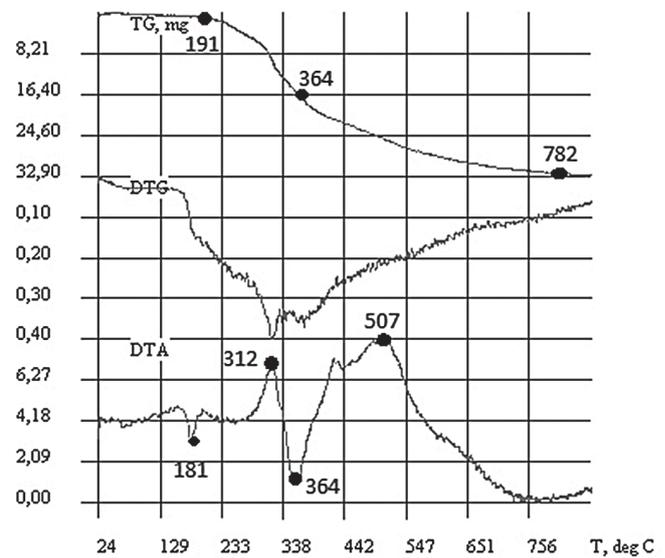


Рис. 6. Термограмма огнезащитной вспучивающейся композиции № 6

Таблица 2. Результаты испытаний огнезащитных композиций

Наименование показателя	Маркировка ОБК					
	1	2	3	4	5	6
Коэффициент вспучивания	51	62	48	55	53	67
Температура начала разложения ПЭ (по данным ДТА), °С	172	177	171	181	173	181
Половина потери массы (по данным ТГ), °С	338	354	341	352	347	364
Конец потери массы (по данным ТГ), °С	750	757	737	785	745	782

различных марок пентаэритрита «Метафракс» максимальная термостойкость отмечена у образцов 4 и 6 (табл. 1, 2), также они продемонстрировали удовлетворительную способность к вспучиванию, по совокупности данных показателей можно предположить их большую устойчивость к неблагоприятным факторам пожара. Именно они могут быть рекомендованы для приготовления огнезащитных ЛКМ вспучивающегося типа. ♦

REFERENCES

- Vandersall H.L. *Intumescent Coating Systems. Their Development and Chemistry*. J. Fire Flamm. 1971, no. 2, pp. 97-140.
- Zybina O.A., Varlamov A.V., Chernova N.S., Mnatsakanov S.S. O roli i prevrashcheniyakh komponentov ognezashchitnykh vspuchivayushchikhsya lakokrasochnykh kompozitsiy v protsesse termoliza [On the role and transformations of flame retardant components of exfoliating paint compositions in the thermolysis process]. *Zhurnal prikladnoy khimii*. 2009, vol 82, no 4, pp. 1445-1449 (in Russ.)
- Zybina O.A., Rushkina K.S., Mnatsakanov S.S. O roli pentaeritrita v protsesse termolicheskogo sinteza penokoksovykh ognezashchitnykh pokrytiy [On the role of pentaerythritol in the process of thermolytic synthesis of polyfoam fire resistant coatings]. *Innovatsionnyye materialy i tekhnologii v dizayne: Tezisy dokladov 2-y Vserossiyskoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii s uchastiyem molodykh uchenykh* [Innovative materials and technologies in design: Abstracts of the 2nd all-Russian scientific and technical conference with the participation of young scientists], 24-25 March 2016, 63 p.
- Antonov A.V., Reshetnikov I.S., Khalturinskiy N.A. Goreniye koksoobrazuyushchikh polimernykh sistem [Burning of coke forming polymeric systems]. *Uspekhi khimii*, 1999, vol. 68, no. 7, pp. 663-673 (in Russ.).
- Breen. C. *Intumescent Coatings. Passive Fire Protection for Steel*. US Patent 7652087. 2011
- Goldberg K.A., Vigdergauz M.S. *Vvedeniye v gazovuyu khromatografiyu* [Introduction to gas chromatography]. Moscow, Khimiya publ., 1990, 278 p.
- Tarasevich B.N. *IK-spektry osnovnykh klassov organicheskikh soyedineniy: Spravochnyye materialy* [IR spectra of the main classes of organic compounds: Reference materials]. Moscow, MGU im. M.V. Lomonosova publ., 2012, 55 p.
- Uendlandt U. *Thermal Methods of Analysis*. (Russ. ed.: pod red. V.A. Stepanova i V.A. Bershteyna *Termicheskiye metody analiza*. Moscow, Mir publ., 1978, 526 p.
- Zybina O.A., Babkin O.E., Tanklevskiy L.T., Mnatsakanov S.S. Formirovaniye intumestsentnogo sloya pri termolize organofosfatammoniynykh ognezashchitnykh pokrytiy [Formation of an intumescent layer during thermolysis of organophosphate ammonium flame retardant coatings]. *Mir galvaniki*, 2014, no 5, pp. 56-58 (in Russ.)
- Mashlyakovskiy L.N., Lykov A.D., Repkin V.Yu. *Organicheskiye pokrytiya ponizhennoy goryuchesti* [Organic coatings with reduced flammability] Leningrad, Khimiya publ., 1989, 280 p.
- Zybina O.A., Varlamov A.V., Mnatsakanov S.S. *Problemy tekhnologii koksoobrazuyushchikh ognezashchitnykh kompozitsiy* [Problems of coke-forming flame retardant compositions technology]. Novosibirsk, TsRNS publ., 2010, 50 p.
- Orlova E.Yu. *Khimiya i tekhnologiya brizantnykh vzryvchatykh veshchestv* [Chemistry and technology of high explosives]. Moscow, Oborongiz publ., 1960, 396 p.
- Andrianov R.A., Merkin A.P., Yakovleva M.Ya. *Metody issledovaniya i kontrolya stroitelnykh materialov* [Methods of research and control of building materials]. Moscow, Vysshaya shkola publ., 1989, 335 p.
- Babkin O.E., Zybina O.A., Tanklevskiy L.T., Mnatsakanov S.S. Diagnostika kachestva naneseniya i effektivnosti koksoobrazuyushchikh ognezashchitnykh pokrytiy dlya metallokonstruktsiy [Diagnosis of the quality of application and the efficiency of foaming coke forming fire-retardant coatings for steel structures]. *Promyshlennyye pokrytiya*, 2014, no 7-8, pp. 50-54 (in Russ.)
- Zybina O.A., Yakunina I.E., Babkin O.E., Mnatsakanov S.S., Voynolovich E.D. Spetsificheskiye reaktsii ingrediventov v ognezashchitnykh vspuchivayushchikhsya lakokrasochnykh kompozitsiyakh [Specific reactions of ingredients in fire-retardant, intumescent paint-and-lacquer compositions]. *Lakokrasochnyye materialy i ikh primenenie*, 2014, no 12, pp. 30-33 (in Russ.).

COATINGS FOR THE CATHODIC ELECTRODEPOSITION BASED ON POLYELECTROLYTE BINDER AND ZINC ACETATE

Pavlov A.V., Ph.D. Kvasnikov M. Yu., Baranov N.O., Zelenskaya A.D., Batalov R. S.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia; Moscow, Russia

E-mail: alexanderpavlov2013@mail.ru

This article presents a new method for obtaining metal-polymer coatings via cathodic electrodeposition of polyelectrolytic binders and electrolytic recovery of metals from their salts. The specifics of the process is the fact that electrolytic recovery of metallic particles takes place in near-cathode layer in the presence of settling polyelectrolyte that serves as surfactant and enables forming nano-scale particles of metal. In this work zinc is introduced in the formulation in situ at the joint electrodeposition of binder (epoxyamine adduct modified by blocked polyisocyanate) and zinc acetate. The optimum parameters for the deposition of zinc-polymer coatings are 170 volt and 120 seconds. Zinc-polymer coatings are more matte, the gloss value was 4 GU. Zinc-polymer coatings have greater elasticity and increased hardness as compared to zinc-free polymer coatings. Zinc-polymer coatings have high barrier properties, which significantly increase their water resistance (3000 h compared to 1000 h of pure polymer coatings) due to more tight network. However, in authors' opinion, the corrosion protection of such coatings is not good enough as the zinc content doesn't reach the percolation level.

Keywords: *cathodic electrodeposition, metal-polymer coatings, paints and varnishes, pigments*

Ранее [1–4] был предложен способ получения металло-полимерных покрытий совместным катодным электроосаждением полиэлектrolитных пленкообразователей и металлов путем их электролитического восстановления из растворов их солей. При этом металл вводится в покрытие *in situ*, т. е. непосредственно при его формировании на катоде. Особенностью процесса является то, что электровосстановление металлических частиц происходит в прикатодном слое в присутствии осаждающегося полиэлектrolита, играющего роль поверхностно-активного вещества, способствуя образованию наноразмерных частиц металла [1]. Была показана принципиальная возможность получения таким методом цинк-полимерных покрытий из композиции водного раствора промышленного пленкообразователя-полиэлектrolита и ацетата цинка, а также изучены их свойства [3, 4]. Исследование морфологии покрытий показало наличие металлического цинка в покрытии в виде наноразмерных частиц от 5 до 30 нм.

Цели данной работы — получение пигментированных лакокрасочных цинк-полимерных композиций для формирования покрытий методом катодного электроосаждения и исследование их свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полиэлектrolита был выбран промышленный пленкообразователь широко используемого в России лакокрасочного материала для окраски катодным электроосаждением (эмульсия CathoGuard фирмы BASF), представляющий собой эпоксиаминный аддукт с молекулярной массой 1200–1400, модифицированный блокированным изоцианатом [5]. В водорастворимое состояние он переводится путем взаимодействия с уксусной кислотой с образованием полимерного электrolита. В качестве пигментной составляющей была использована черная пигментная паста, представляющая собой дисперсию пигментов, наполнителей и катализатора отверждения в растворе вышеупомянутого эпоксиаминного аддукта, с сухим остатком 53–56% мас. Оптимальными параметрами

для электроосаждения чистого пленкообразователя являются 16% мас. и pH=5–6. Электроосаждение на катоде связано с потерей растворимости полимерного электrolита за счет регенерации аминных групп в щелочной среде прикатодного слоя [6,7]. При 170–180 °C происходит образование трехмерной полимерной сетки за счет деблокирования изоцианатных групп и их последующего взаимодействия с гидроксильными и аминными группами эпоксиаминного аддукта. В качестве цинксодержащего электrolита использовали водный раствор ацетата цинка с концентрацией 17% мас.

Из выбранных компонентов был приготовлен смешанный электrolит — цинк-полимерная композиция, представляющая собой смесь водных растворов пленкообразователя и ацетата цинка в соотношении 22:1 по сухому веществу. В качестве сравнения использовали рабочий раствор полиэлектrolитного пленкообразователя CathoGuard с соотношением пигмент: связующее 1:4, что является оптимальным согласно технологической рекомендации производителя. Для цинк-полимерной композиции пигментирование происходило путем порционного введения пигментной пасты в цинк-полимерную композицию с последующим интенсивным перемешиванием на перемешивающем устройстве «Экрос ES-8300» в течение 4 ч. Необходимо отметить, что приготовленная цинк-полимерная композиция является кинетически и агрегативно устойчивой, коагуляции материала не происходит. Электроосаждение осуществлялось в лабораторной ванне электроосаждения объемом 0,5 л в режиме постоянного напряжения ($U=const$) и температуре 27–32 °C. Катодом являлось окрашиваемое изделие — пластины из углеродистой стали марки 08КП (AISI A 622) площадью 0,2 дм², а анодом — нерастворимая сталь марки 08Х10Н20Т2 (AISI 303). Стальные пластины предварительно подготавливали перед окраской в соответствии с ГОСТ 9.402-2004 (табл. 3, схема 1): протирали чистой тканью, смоченной уайт-спиритом, а затем ацетоном для полного обезжиривания окрашиваемой поверхности. pH ванны составлял

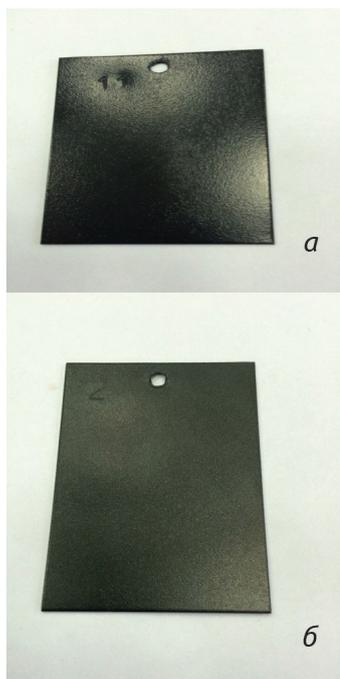


Рис. 1. Фотографии полимерных (а) и цинк-полимерных (б) покрытий, полученных методом катодного электроосаждения

5,75. Последующее отверждение покрытий происходило в печи при температуре 180 °С в течение 20 мин.

Качество цинк-полимерных покрытий, полученных из композиций с различным содержанием пигментной составляющей, оценивали в соответствии с ГОСТ 9.407-84. Для пигментированной цинк-полимерной композиции оптимальное соотношение пигмент: связующее составило 1:3.

Полученные покрытия сравнивали с покрытиями из пигментированной полимерной композицией с оптимальным соотношением пигмент: связующее. Фотографии полимерных и цинк-полимерных покрытий представлены на рис. 1.

Следует отметить, что полученные лакокрасочные цинк-полимерные покрытия более матовые, чем покрытия, не содержащие цинк. Результаты определения блеска на приборе «Elcometer 480» при 60° в соответствии с ISO 2813-2014 составили 40 GU для пигментированных полимерных покрытий и 4 GU для цинк-полимерных покрытий.

Для изучения процесса катодного электроосаждения наполненных цинк-полимерных покрытий были определены зависимости прироста массы покрытия от напряжения и времени нанесения. Последние данные получены при определенном оптимальном напряжении. Результаты представлены на рис. 2, 3.

Видно, что оптимальным напряжением нанесения наполненных цинк-полимерных покрытий следует считать $U=170$ В. Это согласуется с оптимальным напряжением нанесения цинк-полимерных покрытий без наполнения [3,4].

Видно, что оптимальным временем нанесения пигментированного цинк-полимерного покрытия является $t=120$ с, при котором прекращается прирост массы. Эти данные согласуются с оптимальным временем нанесения цинк-полимерных покрытий на основе композиции без

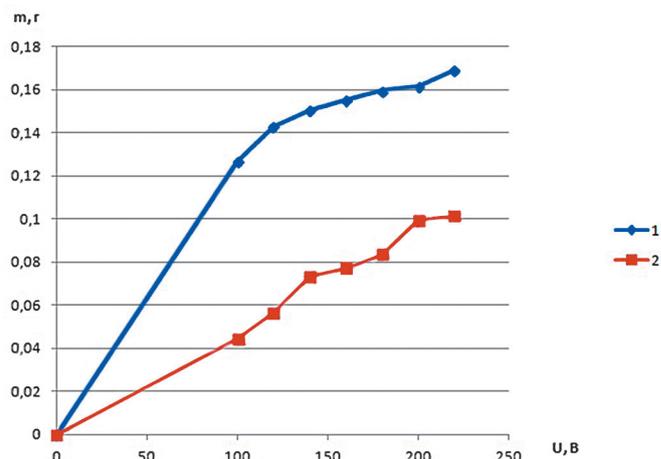


Рис. 2. Зависимость прироста массы полимерных (1) и цинк-полимерных (2) лакокрасочных покрытий от напряжения нанесения

пигмента [3, 4].

Физико-механические свойства полученных покрытий представлены в таблице.

Из представленных данных следует, что при неизменной адгезии цинк-полимерные покрытия обладают большей эластичностью и повышенными прочностью при ударе и твердостью по сравнению с покрытиями без цинка. По нашему мнению, это связано с присутствием в покрытии наноразмерных металлических частиц цинка, которые формируются в приэлектродном слое при электровосстановлении цинка в присутствии полиэлектrolита. Наличие таких частиц было подтверждено ранее [4] при изучении морфологии непигментированных цинк-полимерных покрытий.

Изучение защитных свойств цинк-полимерных покрытий показало вклад протекторной защиты, но несущественный. Однако, по нашему мнению, для протекторной защиты этого может оказаться недостаточно, ввиду того что содержание цинка в покрытии не достигает порога перколяции, обеспечивающего надежную протекторную защиту. Аналогичные результаты были получены в работе [8] по введению наноразмерного цинка в эпоксидные покрытия.

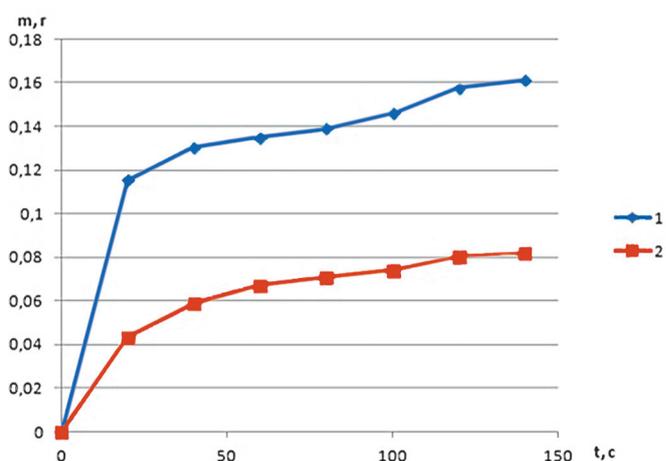


Рис. 3. Зависимость прироста массы лакокрасочных полимерных (1) и цинк-полимерных (2) покрытий от времени нанесения при $U=170$ В

Свойства	Лакокрасочное полимерное покрытие	Лакокрасочное цинк-полимерное покрытие
Толщина, мкм (ГОСТ Р 51694-2000)	20–23	16–18
Прочность при ударе, см (ГОСТ Р 53007-2008)	90	100
Адгезия, балл (ГОСТ 31149-2014)	0	0
Прочность на изгиб, мм (ГОСТ Р 52740-2007)	2	1
Твердость по карандашу, (ГОСТ Р 54586-2011)	5H	9H

Для дополнительного подтверждения была изучена скорость коррозии покрытий в 3%-ном растворе NaCl на потенциостате «IPC-Pro MF» с низкой скоростью развертки потенциала в 0,167 мВ/с в потенциодинамическом режиме относительно хлорид-серебряного электрода сравнения. Поляризационные кривые для цинк-полимерного и полимерного покрытий представлены на рис. 4, 5, где верхняя ветвь отвечает анодному ходу кривой, а нижняя — катодному. Потенциалы представлены в шкале стандартного водородного электрода.

Рассчитанная из поляризационных кривых скорость коррозии для полимерного покрытия составила $1,12 \times 10^{-6}$ А/см², а для цинк-полимерного — 1×10^{-8} А/см². Это показывает, что коррозионная стойкость полимерного покрытия ниже, чем цинк-полимерного. Введение цинка в покрытие, по нашему мнению, уменьшает пористость покрытий, так как форма анодной и катодной кривых принципиально не изменяется.

Тем не менее барьерные свойства цинк-полимерного покрытия значительно выше. Об этом свидетельствует существенное возрастание водостойкости цинк-полимерных покрытий (свыше 3000 ч против 1000 ч для полимерных). Причину этого мы видим в существенном увеличении густоты трехмерной полимерной сетки [4], а также в возможном образовании в процессе электроосаждения гидроксидов цинка. Исследования по данному вопросу продолжаются.

ВЫВОДЫ

1. Установлен оптимальный состав лакокрасочной пигментированной цинк-полимерной композиции для получения покрытий электроосаждением на катоде. Соотношение в композиции пигмент: цинк-полимерное связующее составляет 1:3.
2. Оптимальное напряжение и время нанесения для лакокрасочных пигментированных цинк-полимерных покрытий составляют 170 В и 120 с соответственно. Данные параметры согласуются с параметрами нанесения покрытий из цинк-полимерной композиции без пигментной составляющей.
3. Установлено, что лакокрасочные цинк-полимерные покрытия по сравнению с полимерными покрытиями обладают большей твердостью, прочностью, эластичностью при сохранении высокой адгезии. По нашему мнению, это связано с присутствием в покрытии наноразмерных металлических частиц цинка,

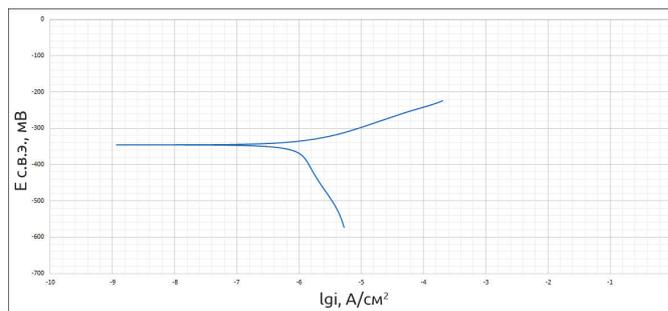


Рис. 4. Поляризационные кривые для полимерного покрытия в 3%-ном растворе NaCl

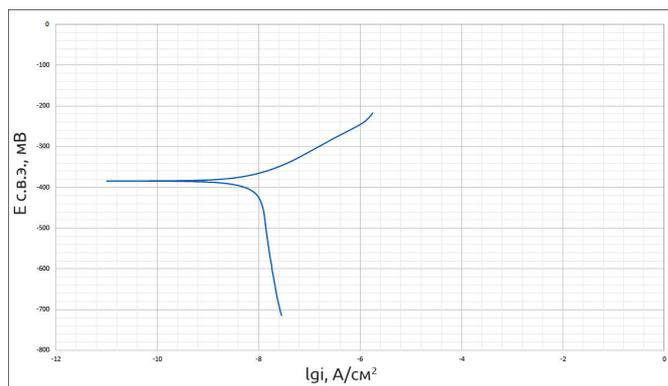


Рис. 5. Поляризационные кривые для цинк-полимерного покрытия в 3%-ном растворе NaCl

которые формируются в приэлектродном слое при электровосстановлении цинка в присутствии полиэлектролита.

4. В цинк-полимерных покрытиях наноразмерный цинк не проявляет высоких протекторных свойств, но эти покрытия имеют высокие барьерные свойства, которые значительно увеличивают их водостойкость. 🔴

REFERENCES

1. Kvasnikov, M.Yu., Romanova, O.A., Utkina, I.F., Smirnov, K.N., et al. Poluchenie metallopolymernykh pokrytij sovmestnym ehlektroosazhdeniem na katode polymernykh ehlektrolitov i metallov [Obtainment of a metal-polymer coating via the simultaneous combination of electrodeposition on the cathode of oligomeric electrolytes and electrodeposition of metals], *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. A.*, 2015, vol. 57, Is. 4, pp. 473-479. (in Russ.)
2. Kvasnikov M.Yu., Pavlov A.V., Silaeva A.A., Varankin A.V., Antipov E.M., Kiselev M.R., Krylova I.A., Korolev Yu.M. Svoystva metallopolymernykh pokrytij, poluchaemykh sovmestnym ehlektroosazhdeniem na katode poliehlektrolita i metallov [Properties of metal-polymer coatings obtained via joint electrodeposition on a cathode of a polyelectrolyte and metals], *Fizikohimiya poverhnosti i zashchita materialov*, 2016, vol. 52, no. 6, pp. 1031-1039 (in Russ.)
3. Pavlov A.V., Kvasnikov M.Yu., Utkina I.F., Lukashina K.V. Tsink-polimernye pokrytiya, poluchaemye odnovremennym ehlektroosazhdeniem na katode aminosoderzhashchego poliehlektrolita i ehlektroliticheskim vosstanovleniem tsinka [Zinc-polymer coatings obtained by simultaneous electrodeposition of amine-containing polyelectrolyte on the cathode and electrolytic reduction of zinc], *Khimicheskaya promyshlennost segodnya*, 2015, no. 2, pp. 18–23. (in Russ.)
4. Pavlov A.V., Kvasnikov M.Yu., Utkina I.F., Milyutina Yu.V., Merkulova A.S., Pozharitskaya A.V., Korolyov Yu.M. Struktura i svoystva tsink-polimernykh pokrytij, poluchaemykh odnovremennym ehlektroosazhdeniem na katode aminosoderzhashchego poliehlektrolita i tsinka [Structure and properties

of zinc-polymer coatings obtained by electrodeposition of amine-containing polyelectrolyte and zinc], *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2016, Is. 1–2, pp. 68–71 (in Russ.)

5. Mueller B., Poth U. *Lackformulierung und Lackrezeptur*. Curt R. Vincentz Verlag, Hannover, 2003, 324 p. (Russ.ed.: *Lakokrasochnye materialy i pokrytiya. Printsipy sostavleniya retseptur*, Moscow, Paint-Media publ., 2007, 237 p.).

6. Krylova I.A. Painting by electrodeposition on the eve of 21st century. *Progress in organic coating*, 2001, Vol. 42, pp. 120–131.

7. Kvasnikov M.Yu., Krylova I.A. Okraska metodom elektroosazhdeniya na rubezhe vekov. Ch. 1–3 [Painting by electrodeposition at the turn of the century part 1-3], *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2001, no. 4, pp.10–15, no. 5, pp.34–39, no. 6, pp.26–31 (in Russ.)

8. Vertuest P. Anti-corrosion properties of zinc powder paintings using nano zinc metal powder. *China Coatings Journal*, 2009, July, pp. 24–36.