

Russian Coatings Journal

Входит в перечень ВАК

ISSN 0130-9013

ЛКМ



ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Lakokrasochnye Materialy i Ikh Primenenie

№ 4/2017 ♦ WWW.PAINT-MEDIA.COM, WWW.ЛАКИКРАСКИ.РФ ♦ ИЗДАЕТСЯ С 1960 ГОДА

TOPIC:
Coatings for wood

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: Andrutskaia 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, 47 **НОВОСТИ**

ЭКОНОМИКА И СТАТИСТИКА

- 8 Рынок лакокрасочных материалов для древесины
- 10 Задачи белорусского рынка — развивать лакокрасочное производство и адаптировать его к изменившимся условиям

ПРОДУКТЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ

- 14 Исследование химизма действия антиадгезионных добавок на основе силикона — Торстен Ширле

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

- 20 Метод контроля развития коррозии на образцах стали с лакокрасочным покрытием — к.ф.-м.н. В. О. Старцев, А. С. Фролов

СЫРЬЕ. ПОЛУПРОДУКТЫ И МАТЕРИАЛЫ

- 24 Акриловые и стиролакриловые водные дисперсии в составах лакокрасочных материалов для окраски металлов — С. М. Павликова, к.х.н. С. В. Анисимова, Ю. Н. Шурыгина
- 29 Модифицированные тиоколовые композиции и их применение в качестве гидроизоляционных и защитных лакокрасочных покрытий — д.х.н. И. П. Сторожук, к.х.н. Н. Г. Павлюкович
- 34 Пигменты Synthesia для порошковых красок — Ленка Хлостова, Цтирад Еглик, Леонид Бузинер
- 37 Новые проблемы и решения для производителей алкидных лакокрасочных материалов. Антиоксиданты. Проти-вопленочные добавки (обзор литературы) к.х.н. В. С. Каверинский, Д. В. Каверинский

СОБЫТИЯ

- 17 Глнтвейн от homa — 2017 — О. М. Андруцкая
- 40 Новинки сырьевого рынка в фокусе лакокрасочного форума — О. М. Андруцкая

44 **ВАШ НАВИГАТОР**

CONTENT

4, 47 **NEWS**

ECONOMICS AND STATISTICS

- 8 The market of paints and varnishes for wood
- 10 Tasks of the Belarusian market — to develop paint and varnish production and adapt it to the changed conditions

PRODUCTS AND RESEARCH

- 14 Exploring the chemistry behind silicone-based release additives — Thorsten Schierle

METHODS OF TESTING

- 20 A method for controlling the development of corrosion on samples of steel with a paint coating — Ph.D. in physico-mathematical sciences Startsev V. O., Frolov A. S.

RAW MATERIALS. INTERMEDIATES AND PRODUCTS

- 24 Acrylic and styrene-acrylic water dispersion in the formulations of paints for painting metal — Pavlikova S. M., Ph.D. Anisimova S. V., Shurigina U. N.
- 29 Modified thiokol compositions and their use as waterproofing and protective paint coatings — Dr. Sc. I. P. Storozhuk, Ph.D. N. G. Pavlyukovich
- 34 Synthesis pigments for powder paints — Lenka Khlostova, Tstirad Yeglik, Leonid Buziner
- 37 New problems and solutions for manufactures of alkyd coatings. Antioxidants. Anti-skinning additives — Ph.D. V.S Kaverinsky, D. V. Kaverinsky

EVENTS

- 17 Glintwein from homa — 2017 — O. M. Andrutskaia
- 40 Raw materials market novelties are in the focus of Coatings Forum — O. M. Andrutskaia

44 **YOUR NAVIGATOR**

A METHOD FOR CONTROLLING THE DEVELOPMENT OF CORROSION ON COATED STEEL PANELS

Ph.D. in physico-mathematical sciences Startsev V. O., Frolov A. S.

Gelendzhik climatic testing center of VIAM named after G. V. Akimov, Krasnodar Krai, Gelendzhik, Russia

In natural climatic conditions of Gelendzhik we tested the steel panels with epoxy coatings. The purpose of this experiment was to determine the influence of season on the change of color characteristics of coatings and the development of corrosion on coated steel panels St3. We made the standard cross-hatch cuts on the surface of the coated test panels and exposed them to natural weathering. Then the images of the test panels were taken. We employed the software developed in C++ and open source visula library OpenCV to determine and measure the scale of the corrosive damage to the test panels. The image the sample's surface was recorded with the scanner HP Scanjet 2200c at the resolution of 600 dpi. The resulting image was smoothed by a sliding window size 5×5 pixels and transformed to the color space HSV. Each image was split into three monochrome images for each color channel: hue (H), saturation (S) and brightness (V).

The advantage of the presented method over the standard is in exact determining the area of corrosion damage when the cut stop to be smooth and straight. The measurement process using this method is less time consuming than the measurements made by standard method.

The future development of this methodology of image analysis is the quantification of corrosion damage, developing on the surface of the metal under swell, without destroying the layer of the coating. It can be expected that the combination of colorimetry in the context of this methods and profilometry will provide to obtain the reliable information to quantify the corrosion of metals and alloys protected by coatings, in aggressive climatic conditions.

Keywords: *climatic testing, corrosion, steel, anticorrosion coatings, cross-hatch cut test, image analysis*

ВВЕДЕНИЕ

Коррозия металлов и сплавов — одна из наиболее острых проблем в современном мире [1–4]. Коррозионные повреждения материалов и конструкций создают много помех при эксплуатации техники и наносят огромный ущерб экономике. В связи с этим активно развиваются и усовершенствуются методы защиты от коррозии.

Один из методов защиты металлов от коррозии — нанесение защитных покрытий. Существуют различные методы испытаний защитных покрытий для оценки их эффективности. Основным документом, регламентирующим общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов, является ГОСТ 9.401 [5]. Контроль распространения коррозии с помощью данного стандарта выполняется измерением ширины надреза на поверхности образца. При коррозии металла ширина полосы увеличивается, и ее измеряют с помощью штангенциркуля.

В данной работе представлены результаты натурных испытаний образцов стали с лакокрасочным покрытием (ЛКП), на поверхность которых нанесены надрезы, как регламентировано в [5]. Ширину надрезов рассчитывали с помощью разработанной программы, использующей методы анализа изображений.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОД ИСПЫТАНИЙ

Для испытаний использовались образцы из стали марки Ст3, изготовленной по ГОСТ 380 [6], в виде пластин размером 150×100×2 мм. В эксперименте использовано 34 образца. На 27 образцов наносили защитное покрытие оранжевого цвета, состоящее из одного слоя эпоксидной грунтовки ЭП-076 (ТУ 6-10-755-84) толщиной 25–30 мкм и двух слоев эпоксидной эмали ЭП-140 [7], толщина каждого слоя — 25–30 мкм. На остальные 7 образцов наносили защитное покрытие серого цвета, состоящее из одного слоя эпоксидной грунтовки ЭП-076 толщиной 25–30 мкм и двух слоев фторполиуретановой эмали ВЭ-69 (ТУ 1-595-15-1057-2008), толщина каждого слоя — 25–30 мкм. Грунт и эмали наносили краскораспылителем

при давлении 1,5 атмосферы, отверждали при комнатной температуре. Образцы предварительно обезжиривали бензином (Нефрас). Торцы образцов окрашивали грунтом ЭП-076.

На образцы наносили два параллельных надреза, согласно [5], расстояние между надрезами составляет 20 мм.

Образцы испытывали в натуральных климатических условиях, согласно ГОСТ 9.906 [8] и ГОСТ 9.909 [9], в Геленджикском центре климатических испытаний ВИАМ им. Г.В. Акимова (ГЦКИ ВИАМ) [10, 11].

Три образца с покрытием оранжевого цвета (№ 1–3) и все образцы серого цвета были выставлены на открытом атмосферном стенде ГЦКИ ВИАМ 1 июня 2015 г. В начале каждого последующего месяца с июля 2015 г. по июль 2016 г. к уже выставленным образцам добавляли 2 новых. Цель такого эксперимента заключается в определении влияния сезонности на изменение цветковых показателей ЛКП и развитие коррозии на поверхности Ст3 в области надрезов покрытий.

По мере экспонирования с помощью сканера «HP Scanjet 2200c» записывали изображения поверхностей образцов. Первые 3 месяца с момента постановки на экспозицию образцы с покрытием оранжевого цвета сканировали 1 раз в неделю, далее — 1 раз в месяц. Образцы с покрытием серого цвета сканировали 1 раз в месяц.

МЕТОД ОЦЕНКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ

Для определения ширины коррозионных поражений с помощью методов анализа изображений была написана расчетная программа на языке C++, а также использовалась библиотека компьютерного зрения с открытым исходным кодом OpenCV [12–16].

Образцы с покрытием оранжевого цвета после натурных испытаний сканировали на сканере в разрешении 600 dpi. Полученное изображение сглаживали методом скользящего окна размерами 5×5 пикселей и переводили в цветовое пространство HSV [17]. Каждое изображение разбивали на три монохромных изображения для каждого цветового канала: цветовой тон (H), насыщенность (S) и яркость (V). Для

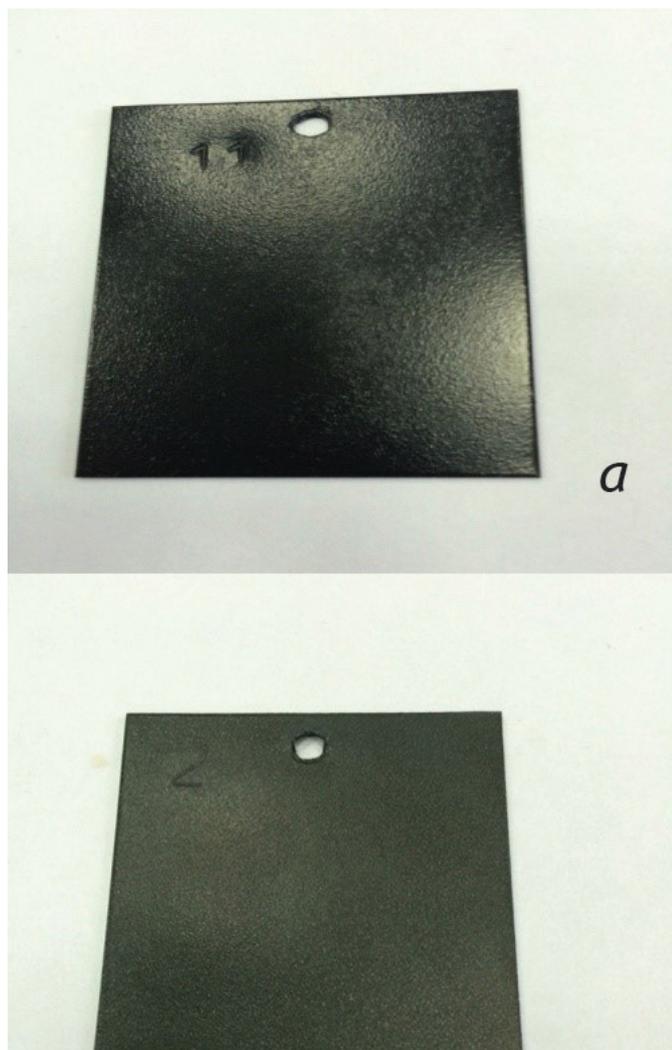


Рис. 1. Изображение образца № 1 Ст3 с покрытием ЭП-140 после 2 месяцев натуральных испытаний. Исходное изображение (а), канал Н (б), канал S (в), канал V (г)

примера на *рис. 1* показано сканированное изображение поверхности ЛКП ЭП-140 и отдельные цветовые каналы этого изображения после 2 месяцев натурального экспонирования.

Оранжевый цвет покрытия ЭП-140 практически совпадает с цветом коррозионных поражений, развивающихся на надрезах, поэтому использовать канал Н, отвечающий за цветовой тон,

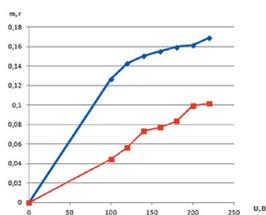


Рис. 2. Конечное бинарное изображение образца № 1 Ст3 с покрытием ЭП-140 после 2 месяцев натуральных испытаний

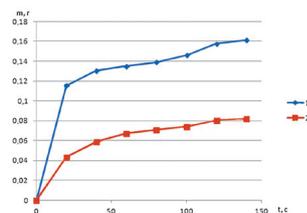


Рис. 3. Изображение образца № 1 Ст3 с покрытием ЭП-140 после 2 месяцев натуральных испытаний с найденными областями, принадлежащим надрезам (закрашено зеленым цветом)

было невозможно. Цветовой канал S, отвечающий за насыщенность, также недостаточно информативен, так как насыщенность в области надреза непостоянна, и надрез нельзя полностью выделить как единый объект. Остается канал V, отвечающий за яркость, на котором отчетливо видны оба надреза.

Чтобы получить максимальную информацию из изображений надреза, каждый канал переводили из монохромного изображения в бинарное. Для каналов Н и S применяли пороговую бинаризацию [14], чтобы выделить цвета от красного до желтого — это позволяет убрать возможные шумы на изображении не характерного для коррозионных поражений цвета, а также области совсем бледного цвета. Для канала V использовали метод Оцу [18]. Полученные бинарные изображения складывали с помощью логической операции «И», т.е. если на всех бинарных изображениях пиксель белый, он останется белым и на конечном изображении, но если хотя бы на одном изображении пиксель черный, он будет черным на конечном изображении.

На *рис. 2* показано конечное бинарное изображение поверхности образца № 1 после 2 месяцев экспонирования. Далее находили контуры полученных объектов. Все найденные контуры были отсортированы по убыванию занимаемой ими площади. Два первых контура с наибольшей занимаемой площадью и есть оба надреза. На *рис. 3* показано изображение этого образца с нанесенными на него контурами надрезов. Площадь, занимаемая контурами, закрашена зеленым цветом.

После выполнения этих операций вычисляли площадь первого и второго надрезов, а затем находили ее среднее значение. Очевидным преимуществом такой методики является точное определение площади коррозионных повреждений, когда надрез перестает быть прямолинейным. Полученную среднюю площадь надреза делили на всю высоту изображения, рассчитывая приведенную ширину надреза.

Образцы с покрытием ВЭ-69 серого цвета обрабатывали аналогичным образом, включая анализ ширины надреза по каналу цветовой тона Н. Пороговое значение определяли с помощью метода бинаризации, использованного в [18]. Каналы S и V оказались недостаточно информативными из-за постоянной насыщенности в области надреза и невозможности достаточно корректно выделить надрезы как единые объекты. На *рис. 4* для примера показано изображение поверхности

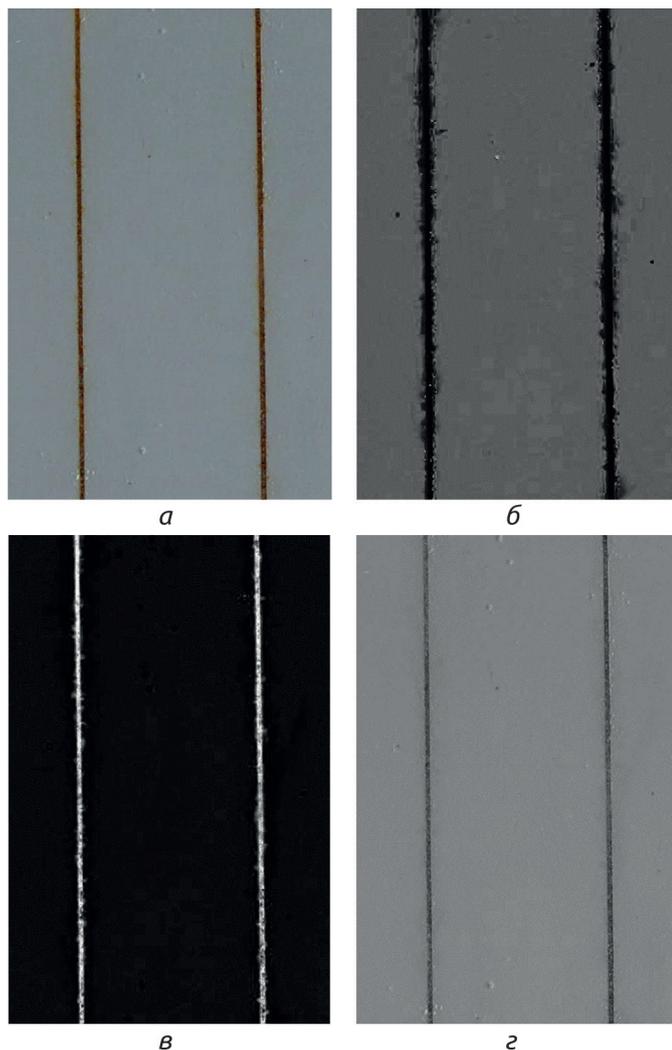


Рис. 4. Изображение образца № 29 СтЗ с покрытием ВЭ-69 после 4 месяцев натуральных испытаний. Исходное изображение (а), канал Н (б), канал S (в), канал V (г)

образца № 29 с покрытием ВЭ-69 после 4 месяцев натуральных испытаний, а также его отдельные цветовые каналы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 5 представлены полученные средние значения ширины надрезов в зависимости от времени экспозиции для трех серий образцов с покрытием оранжевого цвета, для которых экспонирование было начато в июне, июле и августе 2015 г.

Оказалось, что зависимость ширины надреза от времени экспонирования аппроксимируется линейной функцией с высоким коэффициентом детерминированности $R^2=0,86-0,89$.

На рис. 6 представлены аналогичные результаты влияния времени экспонирования на ширину надрезов на поверхности покрытия ВЭ-69 серого цвета. Коэффициент детерминированности линейного возрастания ширины линии от времени экспонирования также характеризуется высоким коэффициентом детерминированности ($R^2=0,91$). Можно утверждать, что результаты анализа для образцов с защитным покрытием серого цвета получились более точными, так как для определения ширины коррозионного поражения использовался канал Н в цветовом пространстве HSV, который для данного цвета покрытия оказался более информативным. Для ЛКП

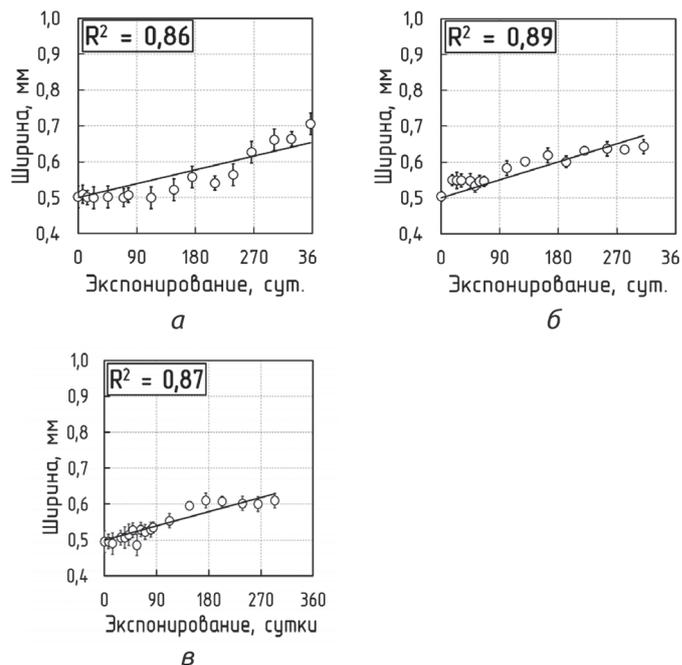


Рис. 5. Зависимость ширины надрезов на покрытии ЭП-140 от времени начала экспозиции: 1 июня 2015 г. (а), 1 июля 2015 г. (б), 1 августа 2015 г. (в)

различного вида и состава из трех цветовых каналов в данной методике анализа изображений всегда можно выбрать канал с наилучшей информативностью.

В работе [19] было показано, что применение методов анализа изображений для оценки коррозионных поражений дает более точные результаты, чем измерение стандартным способом по ГОСТ 9.401. Однако в этой работе исследовались ЛКП после ускоренных коррозионных испытаний. Позднее в [20] после сравнения результатов натуральных и ускоренных испытаний было выявлено существенное различие в протекании коррозионных процессов. В данной работе показано, что применение методов анализа изображений для оценки коррозионных поражений в процессе натуральных испытаний перспективно для достоверных количественных оценок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Преимущество представленного метода перед стандартным [5] заключается в точном определении площади коррозионных повреждений, когда надрез перестает быть ровным и прямолинейным. Применение данной методики позволяет исключить влияние человеческого фактора на результаты измерений. Процесс измерений с помощью данного метода

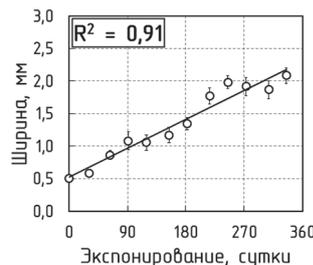


Рис. 6. Зависимость средней ширины надрезов на покрытии ВЭ-69 от времени с началом экспонирования 1 июня 2015 г. для серии образцов с № 29–36

менее трудоемкий, чем измерения стандартным методом.

С помощью представленного метода можно контролировать процесс распространения коррозии на поверхности образца, защищенного ЛКП, в процессе климатических испытаний.

Перспективой развития данной методики анализа изображений является количественная оценка коррозионных

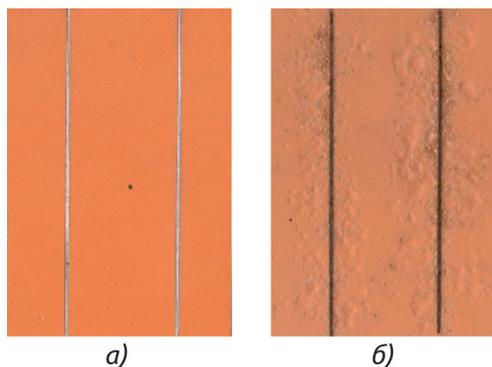


Рис. 7. Изображения образца № 1 СтЗ с покрытием ЭП-140 в исходном состоянии (а) и после 11 месяцев натурального экспонирования в ГЦКИ ВИАМ (б)

поражений, развивающихся на поверхности металла под слоем вспучившегося, но не разрушенного ЛКП. Такое состояние приобретает покрытие ЭП-140 после 10–12 месяцев экспонирования в условиях ГЦКИ ВИАМ (рис. 7).

Можно ожидать, что сочетание колориметрии в рамках данной методики и профилометрии в варианте [21] обеспечит получение достоверной информации для количественной характеристики коррозии металлов и сплавов, защищенных ЛКП, в агрессивных климатических условиях. ♦

REFERENCES

- Kablov E.N., Startsev O.V., Medvedev I.M. Obzor zarubezhnogo opyta issledovaniy korrozii i sredstv zashchity ot korrozii [Review of foreign experience of corrosion research and corrosion protection]. *Aviatsionnyye materialy i tekhnologii*, 2015, vol. 2, no. 35, pp. 76–87 (in Russ.).
- Kablov E.N., Startsev O.V. Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya korrozii i stareniya materialov v klimaticheskikh usloviyakh (obzor) [Fundamental and applied research of corrosion and aging of materials in climatic conditions (review)]. *Aviatsionnyye materialy i tekhnologii*, 2015, vol. 4, no. 37, pp. 38–52 (in Russ.).
- Kablov E.N., Startsev O.V., Medvedev I.M., Panin S.V. Korroziionnaya agressivnost' primorskoj atmosfery. CH. 1. Faktory vliyaniya (obzor) [Corrosive aggressiveness of the coastal atmosphere. Part 1. Factors of influence (review)]. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2013, no. 12, pp. 6–18 (in Russ.).
- Kablov E.N., Startsev O.V., Medvedev I.M. Korroziionnaya agressivnost' primorskoj atmosfery. CH. 2. Novye podhody k ocenke korrozivnosti primorskih atmosfer [Corrosive aggressiveness of the coastal atmosphere. Part 2. New approaches to the assessment of the corrosion of coastal atmospheres]. *Korroziya: materialy, zashchita*, 2016, no 1, pp.1–15 (in Russ.).
- GOST 9.401-91. *Edinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya. Pokrytiya lakokrasochnye. Obshchie trebovaniya i metody uskorenykh ispytaniy na stojkost' k vozdejstviyu klimaticheskikh faktorov* [State standard 9.401-91. Unified system of protection against corrosion and aging. Coatings and varnishes. General requirements and methods of accelerated tests for resistance to climatic factors]. Moscow, Standartinform publ., 2007, 105 p.
- GOST 380-2005. *Stal' ughlerodistaya obyknovennogo kachestva. Marki*. [State standard 380-2005. Carbon steel of ordinary quality. Marks.] Moscow, Standartinform publ., 2007, 8 p.
- GOST 24709-81. *EHmali EHP-140. Tekhnicheskie usloviya*. [State standard 24709-81. Enamels EP-140. Technical conditions.], Moscow, Izd-vo standartov publ., 1981, 14 p.
- GOST 9.906-83. *Stancii klimaticheskije ispytatel'nye*. [State standard 9.906-83. Climatic test stations.], Moscow, IPK Izd-vo standartov publ., 1999, 18 p.
- GOST 9.909-86. *Edinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya. Metally, splavy, pokrytiya metallicheskie i nemetallicheskie neorganicheskie. Metody ispytaniy na klimaticheskikh ispytatel'nykh stanciyah*. [State standard 9.909-86. Unified system of protection against corrosion and aging. Metals, alloys, metal and non-metallic coatings, inorganic. Test methods at climate test stations.], Moscow, Izd-vo standartov publ., 1999, 13 p.
- Startsev V.O. Gradient prochnosti po tolshchine ugleplastika posle dlitel'nogo ehksponirovaniya v morskome klimate [A gradient of strength in the thickness of CFRP after long exposure in the marine climate]. *Mekhanika kompozitnykh materialov*, 2016, vol. 52, no 2, pp. 249–256 (in Russ.).
- Startsev V.O., Nizina T.A. Prognozirovaniye klimaticheskogo stareniya ehpkosidnykh polimerov po izmeneniyu cvetovykh pokazatelej [Prediction of climatic aging of epoxy polymers by changing color parameters]. *Trudy VIAM: elektron. nauch.-tekhnich. zhurn.* [Proc. of VIAM. Electronic scientific technical journal], 2015, no 12, p. 10.
- Kaehler A., Bradski G. *Learning OpenCV 3: Computer Vision in C++ with the OpenCV Library*. O'Reilly Media, 2015, 650 p.
- Joshi P., Escrivá D.M., Godoy V. *OpenCV by Example*, Packt Publishing, 2016, 296 p.
- Dawson-Howe K. *A Practical Introduction to Computer Vision with OpenCV*. Wiley, 2014, 237 p.
- García G.B. *Learning Image Processing with OpenCV*, Packt Publishing, 2015, 232 p.
- Laganière R. *OpenCV Computer Vision Application Programming Cookbook Second Edition*. Packt Publishing, 2014, 374 p.
- Joblove G.H., Greenberg D. Color spaces for computer graphics. *Comput. Graph. (ACM)*, 1978, vol.12, no. 3, pp. 20–25.
- Otsu N. A threshold selection method from gray-level histograms. *IEEE Trans. Syst. Man. Cybern.* 1979, vol. 9, pp. 62–66.
- Frolov A.S. Analiz izobrazhenij korrozii stali s povrezhdennymi pokrytiami [Analysis of corrosion images of steel with damaged coatings]. *Novye materialy i tekhnologii: Materialy 2-y Rossiysko-Kazakhstanskoy molodezhnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* [New materials and technologies: Materials of the 2nd Russian-Kazakh youth scientific and technical conference]. 2014, pp.149–155 (in Russ.).
- Frolov A.S. Sravnenie rezul'tatov naturnykh i uskorenykh ispytaniy obrazcov stali s povrezhdennymi pokrytiami metodami analiza izobrazhenij [Comparison of the results of full-scale and accelerated tests of steel samples with damaged coatings by image analysis methods]. *Fundamental'nye nauchnye osnovy sovremennykh kompleksnykh metodov issledovaniy i ispytaniy materialov, a takzhe ehlementov konstrukcii: Sb. materialov molodezhnoy konferentsii. — FGUP VIAM* [Fundamental scientific foundations of modern complex methods of research and testing of materials and structural elements: Materials of the youth scientific conference in All-Russian Institute of Aviation Materials (VIAM)], 2015. p. 15 (in Russ.).
- Panin S.V., Startsev O.V., Krotov A.S., Medvedev I.M., Frolov A.S. Korroziya i starenie poverhnosti konstrukcionnykh materialov po dannym 3D mikroskopii [Corrosion and aging of the surface of structural materials according to 3D microscopy data]. *Trudy VIAM* {Proc. of VIAM}, 2014, no 12, p. 12 (in Russ.).

ACRYLIC AND STYRENE-ACRYLIC WATER DISPERSION IN THE FORMULATIONS OF COATINGS FOR METAL

Pavlikova S. M. ¹, Ph.D. Anisimova S. V. ², Shurigina U. N. ¹

¹ООО "Компания Хома", the Nizhny Novgorod region, Dzerzhinsk, Russia

²National University "Nizhny Novgorod state University of architecture and construction", Nizhny Novgorod, Russia

The possibilities of the use of acrylic and styrene-acrylic aqueous dispersions as binders in paint compositions for anti-corrosion coatings were investigated. Aqueous solutions of known rust modifiers (tannin, chelators of acids $C_3H_{12}NO_9P_3$ and $CH_3C(OH)(H_2PO_3)_2$) in different proportions were introduced into the above mentioned dispersions to establish the possibility of their compatibility. Colloidal stability of obtained compounds was monitored by measuring particle size of dispersions. It is proved that the introduction of $CH_3C(OH)(H_2PO_3)_2$ acid or tannin in dispersion in a wide range of concentrations and ratios does not cause coagulation processes. The efficiency of the primers was controlled visually by the color change of the treated surface. Coatings formed at 20 °C have a satisfactory adhesion and chemical binding of the rust. When evaluating the corrosion resistance of prepared samples — plates of sheet steel 08KP covered with direct-to-metal (DTM) enamels based on homacryl-113S and homacryl-114S, when immersed in demineralized water and 3% NaCl solution it was found that the quality of the protective layer of the coating is influenced by: the type and content of active anticorrosive pigments, fillers and colored pigments, the presence of co-binder dispersant, the choice of coalescent, adjusting the viscosity upon dilution with water for application in a certain way, the presence of additives for wetting the metal substrate and flowing when applying the composition, the thickness of the formed coating and the temperature conditions of drying.

Keywords: dispersions, corrosion, aggregative stability, acrylic, styrene-acrylic, binders, anti-corrosion coatings

Антикоррозионные защитные и декоративные водно-дисперсионные лакокрасочные материалы (ВД-ЛКМ) для окраски металлов уже давно завоевали рынок в качестве строительных материалов и промышленных покрытий. По данным Grand View Research Inc. [1], потребление таких составов в среднем увеличивается на 6,8% в год, показывая самые высокие темпы роста среди технически значимых лакокрасочных продуктов. И прежде всего этому способствуют преимущества, связанные с характером пленкообразователей — полимерных дисперсий и их ролью в процессах нанесения и сушки покрытий. Как известно [2, 3], определяющими факторами для применения ВД-ЛКМ являются:

- отсутствие пожароопасности при их производстве и применении;
- низкий уровень содержания в составах летучих органических веществ;
- нанесение ручным и механизированным способом;

- возможность проведения окрасочных работ вне специальных окрасочных камер;
- широкое регулирование малярных и эксплуатационных свойств при разведении водой для формирования покрытий определенной толщины;
- возможность сушки в естественных условиях и ускорение формирования покрытий при температурах 60–80 °С.

Защитная способность ВД-ЛКМ в значительной степени определяется природой пленкообразующей основы, придающей при связывании целевых компонентов (антикоррозионных пигментов и наполнителей, преобразователей ржавчины и ингибиторов коррозии) высокие барьерные и адгезионные свойства лакокрасочным покрытиям.

ООО «Компания Хома» активно производит водные акриловые и стиролакриловые дисперсии для производства составов для окраски металлов. Специалистами научно-исследовательского центра предлагаются комбинации для решения различных задач по защите

металлических поверхностей с различной степенью подготовленности при использовании полимерных продуктов povorol и homacryl (табл. 1).

Грунтовки — преобразователи ржавчины предназначены для специальной обработки металлических поверхностей, их наносят непосредственно по уже имеющейся ржавчине. Их важными компонентами являются активные вещества, вступающие в водной среде в химическое взаимодействие с продуктами коррозии стали [4, 5]. Роль полимерной дисперсии заключается в закреплении преобразованных соединений оксидов железа при высыхании грунтовки с обеспечением адгезии последующих защитных слоев лакокрасочных покрытий. В качестве пленкообразователей для составов — преобразователей ржавчины

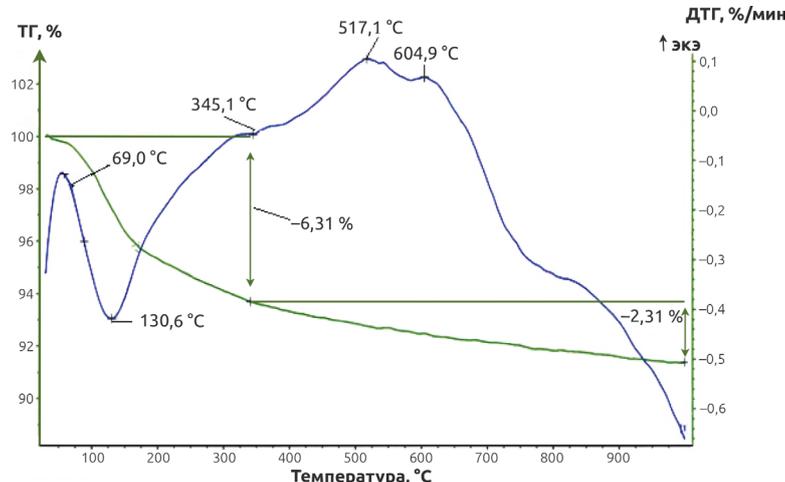


Рис. 1. Результаты испытаний преобразователя ржавчины на основе дисперсии homacryl-113S (активное вещество — танин): а) пластина до испытаний; б) пластина с нанесенным составом; в) внешний вид покрытия при использовании состава — преобразователя ржавчины после высыхания

рекомендуется использовать дисперсии povopol-004A и homacryl-113S. Водные растворы известных модификаторов ржавчины (танин, комплексоны НТФ-кислота и ОЭДФ-кислота) в разных соотношениях вводили в указанные дисперсии для установления возможности их совмещения. Коллоидную устойчивость полученных составов контролировали при измерении размеров частиц дисперсий. Доказано, что введение ОЭДФ-кислоты или танина в дисперсии в широком диапазоне концентраций и соотношений не вызывает коагуляционных процессов. Эффективность работы грунтовок-преобразователей контролировали визуально по изменению цвета обработанной поверхности (рис. 1, 2). Сформированные при 20 °С покрытия имеют удовлетворительную адгезию и химическое связывание ржавчины. Далее для обеспечения антикоррозионной защиты на пластины можно наносить другие ЛКМ, в том числе грунт-эмали на основе полимерных водных дисперсий (рис. 3).

Антикоррозионные грунт-эмали — наиболее востребованные в настоящее время составы, способные выполнять не только защитные, но и декоративные функции. Для пассивации защищаемой поверхности сплавов железа они должны содержать как специальные антикоррозионные пигменты и наполнители, так и ингибиторы временной коррозии. Выбор дисперсии пленкообразователя для данных составов очень важен, так как коррозионная стойкость покрытий напрямую зависит от монолитности и свойств пленок, образуемых при высыхании.

При оценке коррозионной стойкости подготовленных образцов — пластин из листовой стали марки 08кп [6, 7], покрытых грунт-эмалиями на основе homacryl-113S и homacryl-114S, при их погружении в обессоленную воду и 3%-ный раствор NaCl [8] было установлено, что на качество защитного слоя покрытия влияют:

- тип и уровень содержания активных антикоррозионных пигментов;

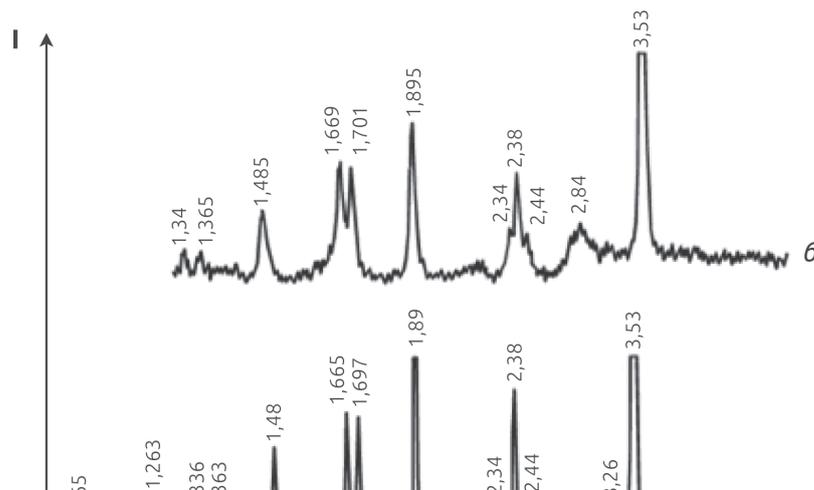


Рис. 2. Результаты испытаний преобразователя ржавчины на основе дисперсии homacryl-113S (активное вещество — ОЭДФ-кислота): а) пластина до испытаний; б) пластина с нанесенным составом; в) внешний вид покрытия при использовании состава-преобразователя ржавчины после высыхания

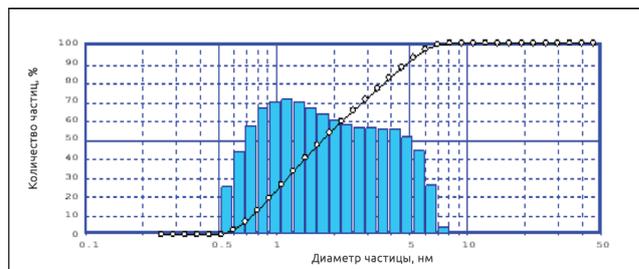


Рис. 3. Состояние защищаемой прокорродировавшей поверхности при покрытии грунт-эмалью на основе дисперсии homacryl-114S: а) без предварительной обработки; б) после ее обработки грунтовкой — преобразователем ржавчины с использованием povopol 004A

Таблица 1. Свойства полимерных дисперсий-пленкообразователей в составах лакокрасочных материалов для окраски металлов

Название продукта	Грунтовки — преобразователи ржавчины	Межоперационные грунтовки	Антикоррозионные грунт-эмали	Эмали для финишных покрытий	Диспергатор антикоррозионных составов	Тип полимера	Массовая доля нелетучих веществ, %	pH, ед.	Условная вязкость по ВЗ-4 при 23 °С, с	Вязкость по Брукфильду при 23 °С, RV1/2/20, мПа·с	Минимальная температура пленкообразования (МТП), °С	Размер частиц, мкм	Морозостойкость	Срок годности, мес
povopol-004A	о			о		A	46±1	7–9	13–40	Не норм	19–21	0,1–0,15	уст	6
homacryl 113 S	о	о	о	о		C-A	50±1	7–9	15–30	150–600	~20	0,1–0,15	неуст	6
homacryl 114 S		о	о	о		C-A	50±1	8–9	15–30	Не норм	18–22	0,15–0,3	неуст	6
homacryl 710		о	о	о	о	A	43±1	8–9	20–40	≤200	≥80	Ок. 100	уст	6

Таблица 2. Свойства грунт-эмали серого цвета на основе дисперсии homacryl-113S (антикоррозионный пигмент Halox SZP 391 в количестве 7,5%)

Наименование показателя	Значение для образца краски	Нормативный документ для метода испытания
Внешний вид пленки	Серая полуглянцевая	Визуально
Массовая доля нелетучих веществ, %	45	ГОСТ 31939-2012
pH	8,5	ГОСТ Р 52020-2003
Степень перетира, мкм	7	ГОСТ 31973-2013
Условная вязкость по ВЗ-4, с	70	ГОСТ 8420-74
Время высыхания до ст. 3 при температуре (20±2) °С	Не более 40 мин	ГОСТ 8784-75
Укрывистость высушенной пленки, г/м ²	40	ГОСТ 19007-73
Минимальная температура пленкообразования	+8 °С	
Адгезия к стали	0 баллов	ГОСТ 31149-2014
Стойкость пленки к статическому воздействию воды при температуре (20±2) °С	Не менее 90 ч	ГОСТ 9.403-80
Адгезия к стали (сушка при 60 °С) после статического воздействия воды в течение 160 ч	0 баллов	ГОСТ 31149-2014
Стойкость пленки к статическому воздействию 3%-ного раствора NaCl при температуре (20±2) °С	Не менее 90 ч	ГОСТ 9.403-80
Стойкость пленки к статическому воздействию минерального масла при температуре (20±2) °С	Не менее 48 ч	ГОСТ 9.403-80

Таблица 3. Свойства межоперационной грунтовки черного цвета на основе дисперсий homacryl-114S и homacryl 710 (антикоррозионный пигмент PZ-20 в количестве 7,5%)

Наименование показателя	Значение для образца краски	Нормативный документ для метода испытания
Внешний вид пленки	Черная полуглянцевая	Визуально
Массовая доля нелетучих веществ, %	47,5	ГОСТ 31939-2012
pH	8,4	ГОСТ Р 52020-2003
Степень перетира, мкм	<8	ГОСТ 31973-2013
Условная вязкость по ВЗ-4, с	32	ГОСТ 8420-74
Укрывистость высушенной пленки, г/м ²	15	ГОСТ 8784-75
Время высыхания до степени 3 при температуре (20±2) °С	Не более 20 мин	ГОСТ 19007-73
Минимальная температура пленкообразования	+10,4 °С	
Адгезия к стали	0 баллов	ГОСТ 31149-2014
Стойкость пленки к статическому воздействию воды при температуре (20±2) °С, не менее	Не менее 90 ч	ГОСТ 9.403-80
Адгезия к стали (сушка при 20 °С) после статического воздействия воды в течение 90 ч	0 баллов	ГОСТ 31149-2014

- типы и уровень содержания наполнителей и цветных пигментов;
 - наличие связующего-диспергатора;
 - выбор коалесцента;
 - регулирование вязкости при разведении водой для нанесения определенным способом;
 - наличие добавок для смачивания металлической подложки и растекаемости при нанесении состава;
 - толщина формирующихся покрытий;
 - температурные условия сушки.
- При разработке рецептур водно-дисперсионных

Таблица 4. Свойства эмали белого цвета на основе дисперсии povorol-004A

Наименование показателя	Значение для образца краски	Нормативный документ для метода испытания
Внешний вид пленки	Белая полуглянцевая	Визуально
Массовая доля нелетучих веществ, %	50	ГОСТ 31939-2012
Степень перетира, мкм	<10	ГОСТ 31973-2013
Условная вязкость по ВЗ-4, с	90	ГОСТ 8420-74
Вязкость по Брукфильду, мПа·с	1200	ГОСТ 25271-93
Морозостойкость эмали	5 циклов замораживание-оттаивание	ГОСТ Р 52020-2003
Укрывистость высушенной пленки, г/м ²	62	ГОСТ 8784-75
Время высыхания до степени 3 при температуре (20±2) °С	Не более 1 ч	ГОСТ 19007-73
Минимальная температура пленкообразования	+8 °С	
Адгезия к стали	0 баллов	ГОСТ 31149-2014
Стойкость пленки к статическому воздействию воды при температуре (20±2) °С	Не менее 90 ч	ГОСТ 9.403-80

антикоррозионных составов в качестве связующего-диспергатора использовали дисперсию homacryl 710. Для доказательства ее положительного действия проведены исследования пигментных паст, получаемых в ее присутствии. В качестве наполнителей и пигментов применяли основные компоненты антикоррозионных составов: диоксид титана, тальк, антикоррозионные пигменты. Для оценки и характеристики степени диспергирования использовали показатели вязкости и степени перетира приготовленных паст.

Пигментные пасты готовили при начальном введении в 50 мл воды 5 мл дисперсии homacryl 710, а затем при контролируемой по массе загрузке наполнителей с последующим перемешиванием со скоростью 1000–1200 об/мин в течение 10 мин. При этом достигалась такая консистенция пигментных паст, которая характеризовалась динамической вязкостью в диапазоне 240–1210 мПа·с, что приемлемо для технологий изготовления красок. Степень перетира пигментов и наполнителей во всех случаях не превышала 10 мкм. Данные по достижению максимальной концентрации пигментных паст представлены на рис. 4.



Рис. 4. Достижимые максимальные концентрации пигментных паст, полученных в присутствии дисперсии homacryl 710

Использование нового связующего особой формулы homacryl 710 в составе пигментных паст улучшает смачиваемость пигментов и наполнителей дисперсионной средой, снижает вязкость и стабилизирует пигментную суспензию. Важным преимуществом дисперсии homacryl 710 является ее агрегативная устойчивость к высоким напряжениям сдвига, что позволяет составлять пигментные пасты, диспергируемые на любом оборудовании (скоростные диссольтверы, бисерные мельницы).

При оценке влияния вида антикоррозионного пигмента на свойства грунт-эмалей серого цвета и покрытий (толщина слоя — 60–70 мкм), формирующихся при 20 °С, установлено, что наибольшая антикоррозионная защита стальных пластин достигается при использовании в составе грунт-эмалей фосфата цинка PZ-20, фосфосиликата цинка и стронция Halox SZP 391. Антикоррозионный пигмент фосфат цинка Halox Z-Plex-111 показал хорошие защитные свойства только при формировании покрытий при 60 °С. Использование антикоррозионного пигмента тетраоксихромата цинка Habicox ZTC обеспечивает антикоррозионную защиту при формировании покрытий при 20 °С в обессоленной воде, а при 60 °С как в обессоленной воде, так и в 3%-ном растворе NaCl. Основные свойства грунт-эмали серого цвета на основе стиролакриловой дисперсии homacryl-113S представлены в табл. 2.

Особое внимание уделено разработке рецептур межоперационных грунтовок. Это окрасочные составы с хорошей укрывистостью, быстровысыхающие и создающие эффективные тонкослойные (15–40 мкм) защитные покрытия на подготовленной поверхности металлов. Такие ВД-ЛКМ промышленного назначения особенно востребованы, например, на

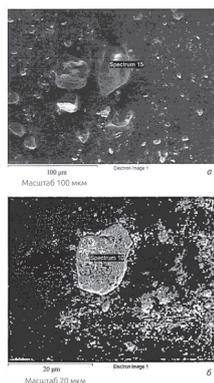


Рис. 5. Адгезия покрытия межоперационной грунтовки на основе дисперсий homasgryl-114S и homasgryl 710 после выдержки в воде 90 ч

металлургических заводах и металлообрабатывающих предприятиях. Формируемое покрытие обеспечивает защиту лишь в течение ограниченного промежутка времени (до 3–6 мес) — на время производства, хранения и транспортировки металлопроката, при первичной обработке металлических изделий и деталей, а также при монтаже металлоконструкций с их последующей финишной защитой. Эти составы отличаются повышенным содержанием пленкообразователя с отличными адгезионными и физико-механическими свойствами, стойкого к агрессивным средам. Впоследствии металлические изделия, защищенные подобными грунтовками, можно подвергать сварке и резке без удаления покрытия. В дальнейшем предусматривается обязательное перекрытие защищенной поверхности различными типами ЛКМ без дополнительной подготовки.

В условиях компании Хома разработан и испытан состав межоперационной грунтовки черного цвета с использованием стиролакриловой дисперсии homasgryl 114 S и связующего-диспергатора homasgryl 710 (табл. 3). Быстроформирующееся тонкослойное покрытие (30–40 мкм) устойчиво к действию обессоленной воды и 3%-ного раствора NaCl без отслаиваний и коррозии при формировании в естественных условиях и сушке покрытия при температуре 60 °C (рис. 5).

Заключительным этапом защиты металлических поверхностей может быть нанесение декоративных составов. Эмали для финишных покрытий — это качественные водно-дисперсионные краски различных цветов, обладающие хорошей укрывистостью, как правило, наносящиеся в один слой. При высыхании образуется полуглянцевая или глянцевая пленка, стойкая к атмосферным воздействиям и загрязнению. Эмали могут применяться в качестве финишного слоя в системах покрытий по металлам, в том числе с использованием антикоррозионных составов на основе полимерных дисперсий. Покрытия обладают стойкостью к диффузии водяного пара и углекислого газа. Устойчивость цвета покрытия к УФ-излучению зависит от светостойкости используемых пигментов.

Проведена оценка свойств покрытий, выполненных по схемам для комплексной защиты стальных пластин:

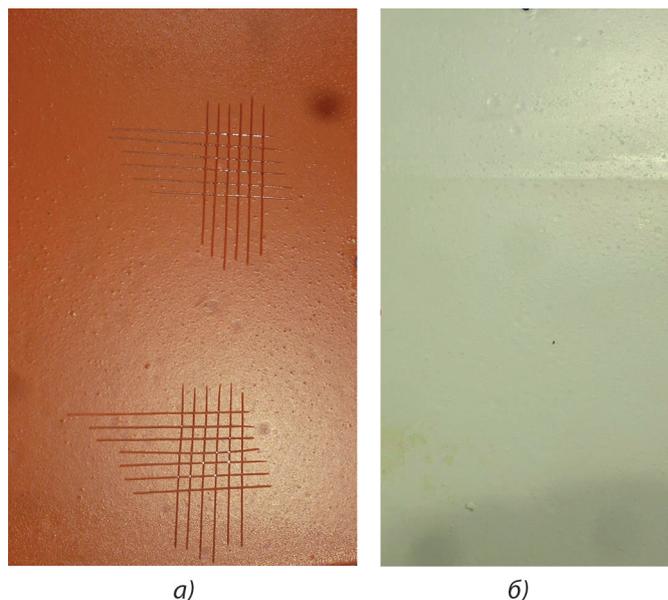


Рис. 6. Состояние поверхности стальных пластин, окрашенных по схеме, после выдержки в воде: а) эмаль красного цвета; б) эмаль белого цвета

1-й слой — грунт-эмаль (на основе homasgryl 114 S + homasgryl 710); сушка в течение 20 мин при 20 °C.

2-й слой — грунт-эмаль (на основе homasgryl 114 S + homasgryl 710); сушка в течение 40 мин при 60 °C.

3-й слой — финишная эмаль (на основе homasgryl 113 S); сушка в течение 40 мин при 60 °C.

ВД-ЛКМ наносили пневмораспылением. Общая толщина защитных слоев — 90–100 мкм.

Доказано, что защита металла обеспечивается при сохранении адгезии с отсутствием вспучиваний и отслаиваний при статическом действии воды (рис. 6), 3%-ного раствора NaCl и минерального масла.

ВЫВОДЫ

Дисперсия homasgryl 113S проявляет отличные защитные свойства как в составах для предварительной подготовки металлической поверхности к окраске, так и в ответственных покрытиях антикоррозионных грунтовок и красок.

Дисперсия homasgryl 114S — оптимальный выбор для создания спектра защитных материалов при использовании различных антикоррозионных пигментов и наполнителей. Надежно работает в тандеме с дисперсией homasgryl 710.

Дисперсия povopol 004A рекомендована для создания ЛКМ, непосредственно контактирующих с металлом, и формирования финишных покрытий, устойчивых к воздействию агрессивной среды и атмосферных факторов.

Дисперсия homasgryl 710 может результативно использоваться как связующее-диспергатор для оптимизации состава пигментных паст антикоррозионных ЛКМ при обеспечении стабильности красок к расслаиванию при хранении.

REFERENCES

1. Faktory, vliyayushchie na rynek protivokorroziionnykh materialov [Factors influencing the market of anticorrosive materials]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2016, no. 9, p. 14 (in Russ.).
2. Kulikova N. G. Kachestvennyye dispersii — osnova dlya polucheniya sovremennykh vodnykh lakokrasochnykh materialov [Quality of dispersion is the basis for the modern water paints]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2016, no 4, pp. 23-25. (in Russ.)
3. Dmitriev A. A., Rodionov D. A., Nikolaeva T. V., Markova E. A. Tekhnologicheskie i ehkspluatatsionnyye preimushchestva ispol'zovaniya special'nykh dispersiy v recepturah VD-LKM po metallu [Technological and operational benefits the use of special dispersions in formulations waterbased coatings for metal]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2009, no 11, pp.38-40 (in Russ.).
4. A. S. 1019842 A1 SSSR, MKIZ 5/12 09 D 09 D 5/02. Sostav grunta-modifikatora rzhavchiny [Copyright certificate 1019842 A1 MKIZ 5/12 09 D 09 D 5/02 of the USSR. The composition of the primer – modifier of the rust] / A. I. Plyusnina, L. N. Aristova, N. M. Dyatlov, Kalaus E. E., S. S. Mnatsakanov. No 3329516/05; Appl. 03.08.81; publ. 07.05.92, bull. No. 17, p.4.
5. Drinberg A. S., Icko E. F., Kalinskaya T. M. *Antikorrozijnye gruntovki* [Anti-Corrosion primers] S. Petersburg, OOO "NIPHROINS" publ., 2006, 168 p.
6. GOST R 9.905-2007. *Edinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya (ESZKS). Metody korroziionnykh ispytaniy. Obshchie trebovaniya* [State standard R 9.905-2007 Unified system of corrosion protection and ageing (ESSEX). Methods of corrosion tests. General requirements. Intr. 2009-01-01]. Moscow, STANDARTINFORM publ., 2007, p. 20.
7. GOST 9.308-85. *Edinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya (ESZKS). Pokrytiya metallicheskie i nemetallicheskie neorganicheskie. Metody uskorenykh korroziionnykh ispytaniy. Vved. 1987-01-01* [State standard 9.308-85. Unified system of corrosion protection and ageing (ESSEX). Metallic and inorganic non-metallic coatings. Methods of accelerated corrosion tests. Intr. 1987-01-01]. Moscow, Izd-vo standartov publ., 1986, p. 14.
8. GOST 9.403-80. *Edinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya (ESZKS). Pokrytiya lakokrasochnye. Metody ispytaniy na stojkost' k staticheskomu vozdeystviyu zhidkostej (s izmeneniyem № 1). Vved. 1982-01-01* [State standard 9.403-80. Unified system of corrosion protection and ageing (ESSEX). Coatings. Test methods for resistance to static action of liquids (amendment No. 1). Intr. 1982-01-01]. Moscow, Izd-vo standartov publ., 1980, 7 p.