

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ЭПОКСИДНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ АНТИКОРРОЗИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ ПУТЕМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЭТИЛСИЛИКАТАМИ

В. А. ВОЙТОВИЧ

Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет

Г. В. БРЖЕЗИНСКИЙ

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

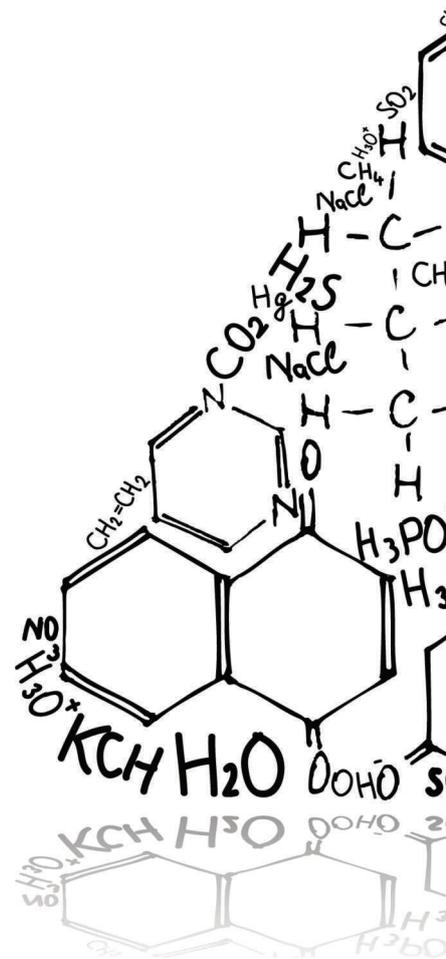
Как известно, заметная доля эпоксидно-диановых олигомеров (устаревшее название – эпоксидные смолы) используется для изготовления лакокрасочных материалов (ЛКМ) антикоррозионного назначения. При работе с антикоррозионными материалами на основе эпоксидных смол требуется сохранить функциональные свойства связующего при необходимости его разбавления. Одной из задач, которая очень важна для производителей ЛКМ, является снижение вязкости эпоксидных смол. При этом все свойства, присущие данным олигомерам, должны быть сохранены или улучшены.

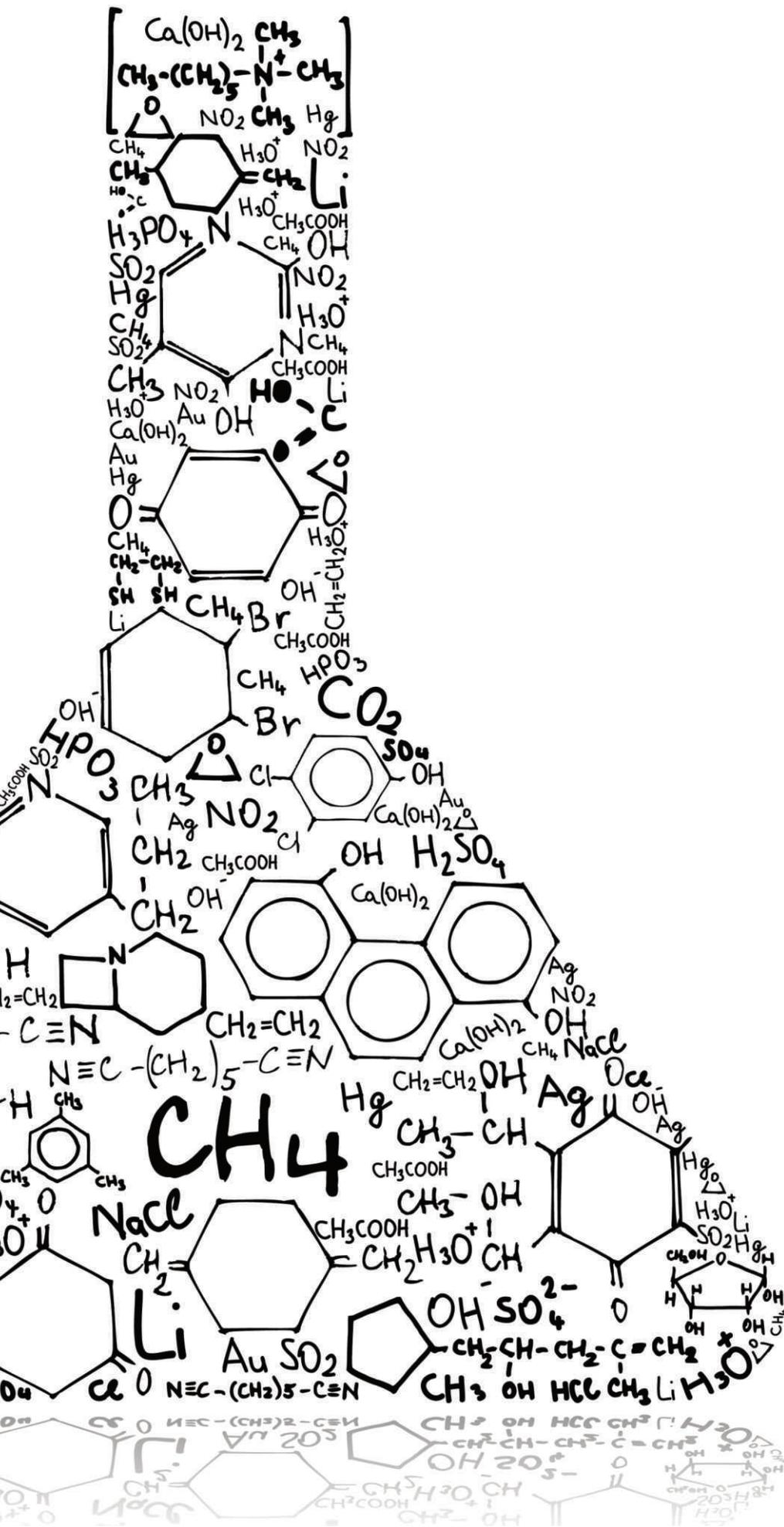
Авторами было установлено, что тетраэтоксисилан и продукты его частичной гидролитической поликонденсации – этилсиликат-32 и этил-

силикат-40 – являются реакционноспособными растворителями эпоксидно-диановых олигомеров и веществами, улучшающими механические свойства, а также повышающими тепло- и термостойкость отвержденных композиций.

Обычно эту задачу решают с помощью ацетона, этанола, толуола и других традиционных растворителей. В процессе переработки эпоксидных композиций эти растворители испаряются, отравляя атмосферу, создавая пожаро- и взрывоопасные ситуации. Испарение растворителей в настоящее время относится и к экономическим факторам, поскольку цены на них составляют уже порядка трети от цены эпоксидных олигомеров.

Авторы предложили использовать в качестве растворителя эпоксидно-диановых олигомеров (ЭО) тетраэтоксисилан (ТЭТС), а также его смеси





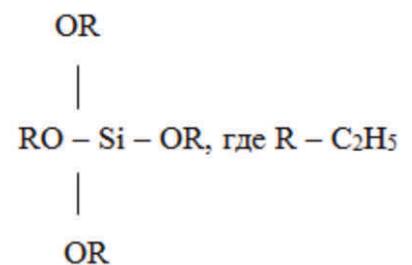
с продуктами частичной гидролитической поликонденсации (гексаэтоксидисилоксаном и октаэтокситрисилоксаном), называемыми в технике этилсиликатом-32 (ЭС-32) и этилсиликатом-40 (ЭС-40). Это легкоподвижные трудновоспламеняющиеся малолетучие слаботоксичные жидкости. Их обобщенное название – этилсиликаты (ЭС).

Теоретическими предпосылками для такой рекомендации послужили следующие предположения:

1. ЭТС, будучи сложными эфирами, должны растворяться как ЭО, так и отвердители для них.
2. При отверждении ЭО аминными отвердителями ЭТС должны подвергаться гидролитической поликонденсации за счет той воды, которая имеется в небольших количествах как в самой смоле, так и в гигроскопичном аминном отвердителе (к примеру, в полиэтиленполиамине).
3. ЭТС должны претерпевать гидролитическую поликонденсацию и за счет той воды, которая имеется на подложке. Это особенно важно, поскольку такой процесс позволяет уменьшать влажность подложки и повышать адгезию к ней эпоксидных материалов.
4. Поскольку ЭТС, как уже упоминалось, – малолетучие продукты, и, попав в эпоксидную композицию, они превращаются в нелетучее вещество, их можно считать реакционноспособными растворителями. Выделяться в атмосферу в процессе переработки эпоксидных композиций будет лишь этанол. Но его выделение будет незначительным, так как гидролитическая поликонденсация в эпоксидных композициях проходит неглубоко, в основном по первым этоксильным группам молекул ЭТС.

Продукты гидролитической поликонденсации ЭТС должны структурировать эпоксидные композиции, повышать их теплостойкость, термостабильность, механические свойства, а также устойчивость к действию органических растворителей.

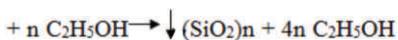
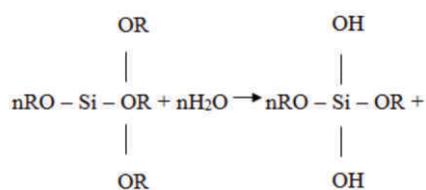
Среди ЭТС индивидуальным химическим соединением является ТЭС – полный этиловый эфир ортокремниевой кислоты. Его формула:





Основные характеристики этого вещества таковы:

По внешнему виду – прозрачная жидкость с запахом эфира. На воздухе быстро мутнеет за счет химической реакции:

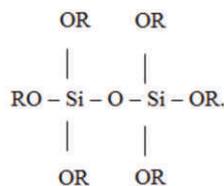


Выпадение тонкодисперсной полимерной $(\text{SiO}_2)_n$, происходящее в процессе этой реакции, и есть причина появления мути в ТЭС при его хранении.

Его основные константы:

- температура кипения 168,3 °С
- плотность (d_4^{20}) 935 кг/м³
- показатель преломления 1,383

- вязкость кинематическая, при 20 °С... 1,2 сПз
 ЭТС-32 представляет собой смесь ТЭС с его ближайшим олигомером – гексаэтоксидисилоксаном. Формула последнего:



Внешне представляет собой такую же жидкость, что и ТЭС.

Основные физико-химические свойства этого продукта таковы:

- цвет по йодометрической шкале не более 35;
- плотность при 20 °С, кг/м³ не более 1000;
- вязкость кинематическая при 20 °С, сСТ не более 1,6;
- содержание НСL, масс. % не более 0,1;
- содержание фракции с температурой кипения до 168 °С, масс. %, не более 2,0;
- содержание фракции в интервале температур от 168 до 180 °С, масс. % 50–65.

Остальное – фракция с температурой кипения выше 180 °С.

Этилсиликат-40 тоже представляет собой смесь ТЭС, гексаэтоксидисилоксана и октаэтокситрисилоксана, но в этой смеси низкомолекулярных продуктов очень мало, а основным компонентом является октаэтокситрисилоксан.

Внешне тоже жидкость, но вязкость ее несколько выше, чем у ЭТС-32.

Этилсиликат-50 является смесью высших алкоксилосанов (с тремя, четырьмя и более атомами кремния в силоксановой цепи), причем в отличие от этилсиликата-32 и этилсиликата-40 в этом продукте наряду с линейными имеются и макромолекулы, обладающие разветвленной и даже частично сшитой структурой.

С помощью предварительных экспериментов мы установили, что в качестве растворителей эпоксидных смол пригодны лишь тетраэтоксилан, ЭТС-32 и ЭТС-40.

Поскольку, по-видимому, мы первыми стали заниматься проблемами использования ЭТС в качестве растворителей, в литературе нам удалось найти очень мало информации, касающейся этой стороны данных продуктов, причем най-



Таблица 1
Влияние этилсиликата-32 на вязкость эпоксидного олигомера ЭД-20

Растворитель	Вязкость, с, при количестве растворителя, г, на 100 г ЭД-20									
	2	4	6	8	10	15	20	25	30	40
Этилсиликат	680	520	400	240	160	96	64	48	40	24
Ацетон	600	400	220	120	64	40	24	20	16	8

Таблица 2
Кинетика испарения этилсиликата-32 и ацетона из эпоксидной композиции

Растворитель	Потеря массы, мг, за время, мин					
	30	60	90	120	150	180
Этилсиликат	5	9	13	17	20	23
Ацетон	210	410	600	800	1000	1200

ПОСКОЛЬКУ ЭТС-32 И ЭТС-40 ПРЕДСТАВЛЯЮТ СОБОЙ СМЕСИ, В КОТОРЫХ ОСНОВНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ ЯВЛЯЮТСЯ ПРОДУКТЫ БОЛЕЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ, ЧЕМ ТЭТС, ЭТИ ПРОДУКТЫ, ПО ВСЕЙ ОЧЕВИДНОСТИ, МЕНЕЕ ОПАСНЫ.

денные сведения относятся только к одному соединению – тетраэтоксисилану.

Сразу же хотим подчеркнуть, что поскольку ЭТС-32 и ЭТС-40 представляют собой смеси, в которых основными компонентами являются продукты, более высокомолекулярные, чем ТЭТС, эти продукты, по всей очевидности, менее опасны.

Санитарно-гигиенические свойства мы изучали, сопоставляя их с таковыми для ацетона – растворителя, широко применяемого в эпоксидных композициях.

И тот и другой продукты обладают умеренными раздражающими свойствами и выраженными общетоксическими, но поскольку ТЭТС в вод-

ных системах подвергается быстрому гидролизу с образованием нетоксичного полимерного диоксида кремния и малотоксичного этанола, его токсическое действие быстро пропадает.

Санитарными нормами установлена предельно допустимая концентрация паров ТЭТС, равная 20 мг/м³. Однако нам не удалось выяснить, на каком основании выбрана эта норма. Как установила С.Н. Кремнева, исследовательница токсичных свойств ТЭТС, пары этого вещества начинают действовать на организм человека лишь при концентрации 1300 мг/л (т.е. 1 300 000 мг/м³).

Для ацетона эта норма составляет 200 мг/м³. Но поскольку летучесть ЭТС-32 в сотни раз ниже

летучести ацетона, при работе с ним не создается насыщения атмосферы таким количеством продукта (к тому же надо учитывать непрерывный гидролиз паров ЭТС-32, проходящий под действием паров воды в воздухе и приводящий к уменьшению их концентрации).

Показатель опасности растворителя – давление его паров над свободной поверхностью. При 290 К для ТЭТС оно составляет всего 1 мм рт. ст., что в 170 раз ниже, чем у ацетона, и в 35 раз ниже, чем у этанола.

Огнеопасность этого вещества, которую отчасти можно охарактеризовать температурой вспышки, также ниже – 298 К (ср.: 259 К для ацетона, 286 К для этанола).

Влияние на вязкость было изучено на композициях, составленных из ЭО ЭД-20 и ЭТС-32. В таблице 1 приведены данные, иллюстрирующие влияние ЭТС-32 на вязкость ЭД-20, в сопоставлении с аналогичным воздействием ацетона.

На основании данных, приведенных в этой таблице, можно сделать вывод, что ЭТС-32 на вязкость влияет практически так же, как и ацетон. Таким образом, по уровню вязкости оба растворителя почти равноценны.

В таблице 2 приведены данные, иллюстрирующие скорость испарения ЭТС-32 из композиции, содержащей 100 массовых долей ЭД-20 и 30 долей растворителя (образцы этих композиций массой 50 г были залиты в сосуды с поверхностью испарения ~10 см²).

Как видно из данных, приведенных в таблице 2, скорость испарения ЭТС-32 в десятки раз ниже, чем у ацетона.

Чтобы ответить на вопрос, является ли данный растворитель реакционноспособным, использовали общепринятую методику – экстрагирование ацетоном растворимых веществ из отвержденных тел, полученных из композиции состава: ЭД-20 – 100 г, дибутилфталата и полиэтиленполиамины – по 10 г, ЭТС-32 – разное количество.

Найдено, что тела, изготавливаемые из композиций, содержащих 0, 10, 20 и 30 г ЭТС-32, теряют 15, 16, 17 и 18% массы соответственно. Как видим, ЭТС-32 практически не увеличивает количество экстрагируемых веществ, а это может иметь место лишь в том случае, если его компоненты или продукты гидролитической поликонденсации химически связываются с компонентами эпоксидных композиций.

Установлено также, что пленки из эпоксидных композиций вышеуказанного состава без ЭТС-32 при выдерживании в ацетоне покрываются мелкой сетью трещин и заметно увеличиваются в объеме. Для пленок, полученных из композиций, содержавших 20 и более грам-

мов ЭТС-32, ни набухания, ни растрескивания не обнаружено за 450 ч наблюдений.

Это явление весьма востребовано в прикладном отношении. С теоретической точки зрения его можно объяснить тем, что кремнийкислородные структуры, образующиеся в результате неполной гидролитической поликонденсации ЭТС-32, которая возможна в эпоксидных композициях, наряду с реакцией взаимодействия этоксильных групп с эпоксидными становятся равномерно распределенной арматурой, не позволяющей пленкам увеличиваться в объеме при поглощении агента, вызывающего набухание.

Еще один аргумент, косвенно свидетельствующий о реакционной способности растворителя, – воздействие последнего на механические свойства твердых тел. Для этого было изучено влияние ЭТС-32 на эластичность, стойкость к удару и адгезию эпоксидных покрытий на металле.

Состав эпоксидных композиций, примененных для этих покрытий, аналогичен указанному ранее.

Эластичность изучали по ГОСТу 8606-53 на шкале гибкости ШГ-1, стойкость к удару – по ГОСТу 4565-49 на приборе У-1А, адгезию – методом нормального отрыва (методом «грибков»).

Установлено, что и стойкость к удару, и адгезионная прочность и, как ни странно, эластичность выше у модифицированных покрытий.

Теплостойкостью, как известно, называют ту температуру, выше которой начинает снижаться хотя бы одно механическое свойство полимерного тела. Авторами в качестве исследуемого свойства была выбрана твердость, т.е. сопротивление тела вдавлению какого-либо индентора.

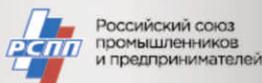
Измерение проводилось на приборе ТШР-2 (ГОСТ 253-53) и заключалось в измерении глубины погружения стального шарика диаметром 5 мм, находящегося под нагрузкой 1 кг в течение 60 с.

Испытуемыми образцами служили пластины толщиной 3 мм, изготовленные из композиций состава: 100 г олигомера ЭД-20, по 10 г дибутилфталата и полиэтиленполиамины, различные количества ЭТС-32. Нагревание испытуемых образцов проводили с помощью горячей воды, циркулирующей через стальную пластину, на которой помещали испытуемый образец.

В результате экспериментов было установлено, что теплостойкость композиций, содержащих 0%, 5% и 10% ЭТС-32, составляет 72, 78 и 86 °С соответственно (испытание образцов с большими количествами ЭТС-32 не проводилось).

Эпоксидные композиции с ЭТС авторы рекомендуют использовать для получения ЛКМ и материалов для изготовления наливных покрытий для пола. ■

ОФИЦИАЛЬНАЯ ПОДДЕРЖКА



Правительство
Санкт-Петербурга



ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ – 2015

19–22 МАЯ

18-я МЕЖДУНАРОДНАЯ ВЫСТАВКА-КОНГРЕСС

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
КОНГРЕССНО-ВЫСТАВОЧНЫЙ ЦЕНТР
ЭКСПОФОРУМ

ГЛАВНАЯ ТЕМА ВЫСТАВКИ И КОНГРЕССНОЙ ПРОГРАММЫ

**АНТИКОРРОЗИОННАЯ
ЗАЩИТА
НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ТЭК**

**ЗАЩИТА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ,
ЗДАНИЙ, СООРУЖЕНИЙ, ТРУБОПРОВОДОВ,
МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ, ПРОМЫШЛЕННОЙ АППАРАТУРЫ:**

- подготовка поверхности
- защитные материалы и покрытия
- электрохимическая защита
- оборудование для нанесения покрытий
- техническая диагностика и контроль качества,
- техническое обслуживание и ремонт

12+

КОНГРЕССНО-ВЫСТАВОЧНЫЙ ЦЕНТР
ЭКСПОФОРУМ

ПАВИЛЬОН G
ПЕТЕРБУРГСКОЕ ШОССЕ, 64/1
+7 (812) 240 4040 (доб. 152, 153)
www.corrosion.expoforum.ru



Организатор

EXPOFORUM

При поддержке



Генеральный
медиапартнер



Информационная
поддержка

