

УДК 667.622.1

DOI: 10.15372/KhUR20180105

Водоразбавляемые марганецсодержащие защитные материалы*

М. Р. ЗИГАНШИНА, Э. Р. ХАЙРУЛЛИНА

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, Россия**E-mail: mayyazig@gmail.com*

(Поступила 01.06.17; после доработки 22.01.18)

Аннотация

Исследованы свойства противокоррозионных покрытий на основе водно-дисперсионных сополимеров, пигментированных соединениями марганца. Установлено, что включение синтезированных пигментов в состав покрытий повышает их способность подавлять подпленочную коррозию стали. Предложены составы противокоррозионных грунтовок, по эффективности защитного действия превосходящие промышленные аналоги.

Ключевые слова: марганцевые пигменты, водные дисперсии, противокоррозионная ингибиторы коррозии, защита, защитные материалы, акриловые дисперсии, полимерные покрытия

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время при разработке рецептур лакокрасочных материалов особое внимание уделяется токсичности их компонентов. Среди проблем, требующих незамедлительного решения, наиболее остро стоит замена токсичных хромсодержащих противокоррозионных пигментов, входящих в состав грунтовок ингибирующего типа [1].

В этой связи актуальны исследования, направленные на разработку менее токсичных соединений, обеспечивающих высокие защитные свойства грунтовоочных покрытий. В последние годы в ряде публикаций [2–9] было показано, что один из путей снижения токсичности противокоррозионных грунтовок связан с заменой хромсодержащих пигментов (ПДК 0.01 мг/м³) на соединения марганца (ПДК 0.3 мг/м³).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве противокоррозионных пигментов выбраны манганит фосфат кальция (МФК) и манганит сульфат бария (МСБ) – синтезированные марганец(III), (IV), (V)-содержащие соединения [10]. Свойства полученных соединений и тетраоксихромата цинка (ТОХЦ) [11–13] представлены в табл. 1.

Защитные свойства покрытий противокоррозионного назначения зависят не только от пигмента-ингибитора, входящего в его состав, но и от пленкообразующего. В нашем случае выбор пленкообразующего определяется химической стойкостью материала, его сцеплением с защищаемой поверхностью и изолирующей способностью [14, 15].

Протеканию коррозионных процессов под покрытием в первую очередь способствует влага, содержащая электролиты, поэтому особое внимание следует уделять изолирующей способности лакокрасочной пленки. Кроме того, важна ингибирующая способность соединений, экстрагируемых водой, диффундиру-

*Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Инновационные пути развития систем жизнеобеспечения в условиях современных вызовов и угроз», 10 ноября 2016 г., Казань, Республика Татарстан.

ТАБЛИЦА 1

Свойства пигментов, используемых для наполнения

Пигмент	Средняя степень окисления марганца	Цвет	pH водной вытяжки	Маслоемкость 1-го рода, г/100 г	Плотность, г/см ³	Укрывистость, г/м ²	Содержание водорастворимых веществ, %
МФК	4	Коричневый	7	51.0	3.41	30	0.5
МСБ	3, 5	Фиолетовый	8	14.3	4.20	20	0.5
ТОХЦ	–	Желтый	7–8	30–35	3.41– 3.59	160–180	0.1–0.5

ющей через лакокрасочную пленку. Барьерные и ингибирующие свойства покрытий на основе синтезированных пигментов определяли по данным об электрической емкости системы “окрашенный металл – электролит” (C) и установившемся коррозионном потенциале (E) стали под покрытием, а также визуально оценивая состояние образцов через 1000 ч ускоренных электрохимических испытаний (воздействием на окрашенную сталь 3 % водного раствора хлорида натрия) [16, 17].

Пигментные пасты получали диспергированием пигментной части лакокрасочных композиций до степени перетира 20–30 мкм прибором “Клин” с помощью лабораторного бисерного диспергатора. Покрытия наносили на предварительно обезжиренную поверхность стали марки 0.8кп тремя слоями центрифугальным методом. Толщина покрытий через 7 сут сушки в естественных условиях составляла (30 ± 3) мкм.

Электрическую емкость системы “окрашенный металл – электролит” и электрохимический потенциал металла под покрытием в процессе испытаний измеряли с помощью измерителя иммитанса E7-21 и pH-метра pH-340 соответственно.

На фоне сокращения объемов использования органических растворителей в лакокрасочных материалах неуклонно растет производство и применение водно-дисперсионных красок, расширяется их ассортимент.

Преимущества водно-дисперсионных лакокрасочных материалов очевидны: они не имеют запаха, быстро высыхают, легко наносятся на поверхность. В качестве пленкообразующей системы выбрана водная стирол-акрилатная дисперсия – Лакротэн Э-241, которая, как показали предварительные исследования, оптимальна в качестве пленкообразующей основы противокоррозионных покрытий.

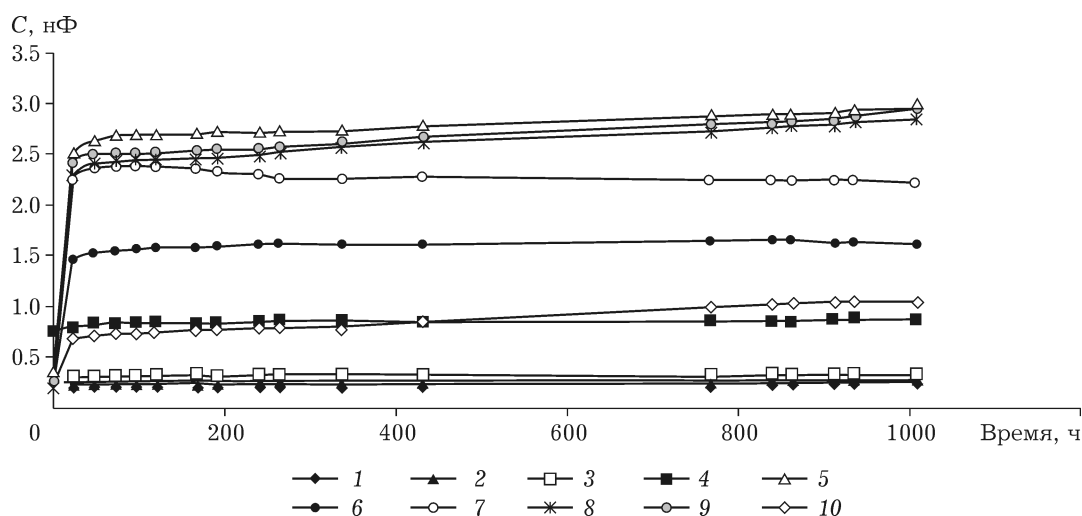


Рис. 1. Кинетика электрической емкости системы “окрашенный металл – электролит” на основе Лакротэна Э-241 и МСБ.

ТАБЛИЦА 2

Результаты комплексной оценки покрытия и металлической подложки под ним через 1000 ч воздействия на окрашенную сталь 3 % водного раствора хлорида натрия

Пигмент	ОСП, %	Площадь пузырей, %	Площадь коррозии, %	Состояние покрытия, балл	Адгезия, балл	
					До испытаний	После испытаний
МСБ	0	0	2	3	1	1
	1		1	2		
	2-7		0	1		
	8	10	10	4		
2МФК	4	0	2	3	1	1
	5-7		0	1		
	8		2	3		
ТОХЦ	3	0	1	2	1	1
	4-7	0	0	1		
	8	0	1	2		

Примечание. В качестве пленкообразующего использован Лакротэн Э-241 (ТУ 2241-031-51769913-2004, ООО ПКФ "ОРГХИМПРОМ").

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены характерные кривые изменения значений электрической емкости (С) во времени для образцов с объемным содержанием пигмента (ОСП) менее 9 %. Видно, что все кривые имеют характерную восходящую ветвь, обусловленную диффузией водной среды в объем лакокрасочной пленки, которая затем переходит в пологий участок, связанный с завершением процесса набухания. Из

данных рис. 1 следует, что все образцы имеют высокие барьерные характеристики.

Характер хронопотенциометрических кривых (рис. 2) свидетельствует о том, что включение марганецсодержащих пигментов в состав лакокрасочной пленки до ОСП, равного 9 %, существенно облагораживает коррозионный потенциал (E) стали под покрытием. Смещение величины E в область положительных значений указывает на торможение коррозионных процессов. Обратная картина наблю-

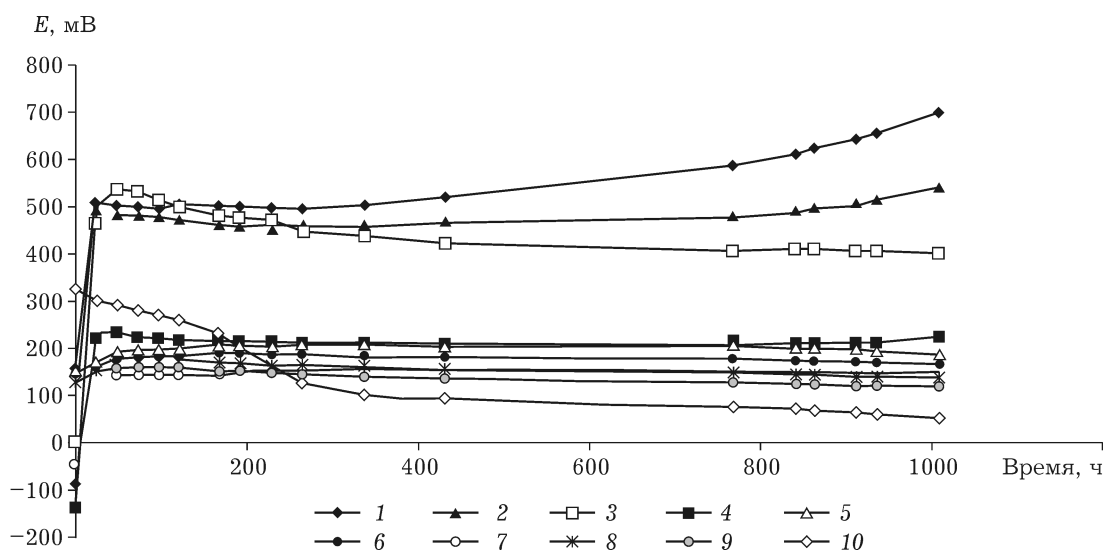


Рис. 2. Хронопотенциометрические кривые стали, окрашенной композициями на основе Лакротена Э-241 и МСБ.

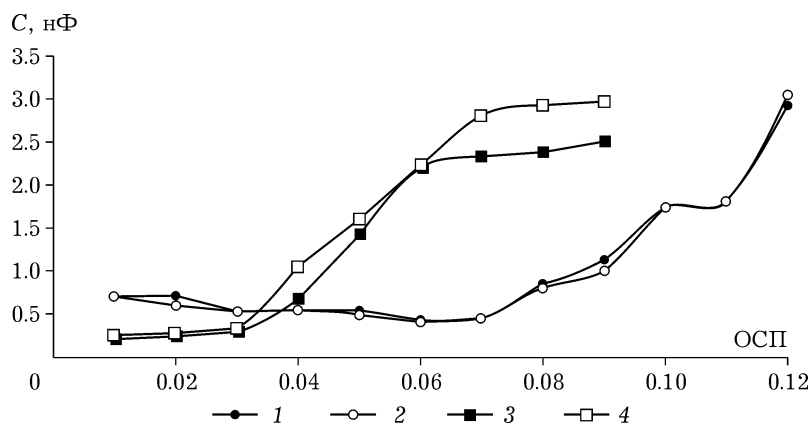


Рис. 3. Зависимость электрической емкости системы “сталь – покрытие – электролит” от объемного содержания пигмента в Лакротэне Э-241.

дается при наполнение выше критического: потенциал окрашенной стали падает. Таким образом, нарушение сплошности лакокрасочной пленки в случае ОСП > 9 % вызывает разрушение пассивной пленки на стальной поверхности. Из данных рис. 2 также следует, что непигментированное покрытие Лакротэн Э-241 обладает более низкими защитными свойствами: для него характерны минимальные значения коррозионного потенциала.

Наиболее информативно представить полученные данные в виде зависимости установившихся значений электрической емкости (C) и коррозионного потенциала (E) стали под покрытием от ОСП в полимере.

Видно, что начало резкого роста емкости при ОСП > 9 % зависит от природы марганецсодержащего вещества.

Результаты комплексной оценки покрытия и металлической подложки под ним через 1000 ч воздействия на окрашенную сталь 3 % водного раствора NaCl приведены в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая результаты сравнительной оценки защитных свойств покрытий можно сделать вывод о том, что синтезированные пигменты МФК и МСБ по противокоррозионной эффективности не уступают, а по некоторым показателям превосходят ТОХЦ, при этом гораздо менее токсичны (в 30 раз и более).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Вредные вещества в промышленности. Том III. Л.: Химия, 1977. 607 с.
- 2 Пат. 2216560 РФ, 2013.
- 3 Пат. 2256617 РФ, 2004.
- 4 Степин С. Н., Вахин А. В., Сороков А. В., Зиганшина М. Р. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2000. № 1. С. 25–27.
- 5 Степин С. Н., Вахин А. В., Зиганшина М. Р., Карандашов С. А. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2001. № 11. С. 3–5.
- 6 Зиганшина М. Р., Степин С. Н., Пешкова М. С., Даутова Л. Ф. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2004. № 8. С. 3–6.
- 7 Зиганшина М. Р., Степин С. Н., Пешкова М. С., Ахмадиева А. А. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2005. № 3. С. 16–19.
- 8 Solodov V. A., Ziganshina M. R. // Int. J. Appl. Eng. Res. 2015. Vol. 10, No. 24. P. 45383–45391.
- 9 Solodov V. A., Ziganshina M. R., Bayburina E. A. // Int. J. Appl. Chem. 2015. Vol. 11, No. 5. P. 601–609.
- 10 Зиганшина М. Р. // Вестн. КГТУ. 2010. № 11. С. 529–532.
- 11 Yegorova S. R., Ziganshina M. R., Karandashov S. A., Onishchenko Y. V., Lamberov A. A. // Res. J. Pharm., Biol. and Chem. Sci. 2015. No. 6. P.1540–1548.
- 12 Байбурина Э. А., Зиганшина М. Р., Карандашов С. А., Шакирова А. И. // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2016. Т. 19, № 15. С. 76–77.
- 13 Зиганшина М. Р., Байбурина Э. А., Карандашов С. А., Чернова К. В. // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2016. Т. 19, № 13. С. 61–64.
- 14 Розенфельд И. Л., Рубенштейн Ф. И., Жигалова К. А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия, 1987. 224 с.
- 15 Индейкин Е. А., Лейбзон Л. Н., Толмачев И. А. Пигментирование лакокрасочных материалов. Л.: Химия, 1986. 160 с.
- 16 Степин С.Н., Светлаков А. П., Смирнова С. А. // Лакокрасочные материалы и их применение. 1996. № 11. С. 12–15.
- 17 Фомин Г. С. Коррозия и защита от коррозии. энциклопедия международных стандартов. М.: Протектор, 2013. 720 с.