

*А. Н. ДЮРЯГИНА, К. А. ОСТРОВНОЙ, Ю. С. ИВАНОВА*

**ВЛИЯНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩЕГО МОДИФИКАТОРА  
НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА  
АЛКИДНО-УРЕТАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ**

Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева,  
Петропавловск, Казахстан

**Аннотация.** Исследованы защитные свойства алкидно-уретановых покрытий на основе лакокрасочных материалов, модифицированных поверхностно-активным веществом АС. Установлены закономерности изменения пористости модифицированных лакокрасочных покрытий и скорости глубинной коррозии металлической подложки.

**Ключевые слова:** поверхностно-активное вещество АС, алкидно-уретановые покрытия, ингибирующая активность, пористость, коррозия, диоксид титана, уайт-спирит.

Перспективным направлением улучшения защитных характеристик пленок лакокрасочных материалов (ЛКМ) является введение в их составы поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1]. Роль поверхностно-активных модификаторов в улучшении защитных свойств ЛКМ заключается, с одной стороны, в генерации на поверхности подложки ингибирующих адсорбционных слоев, а с другой – в надежной изоляции металла от контакта с агрессивными компонентами окружающей среды (кислород, вода) за счет формирования малопористых, плотных пленочных покрытий, обладающих высокой прочностью по отношению к различным механическим воздействиям, резким изменениям температуры, влажности [2-5, 6].

Наибольшей ингибирующей активностью в составе лакокрасочных материалов обладают катионоактивные (преимущественно амины) ПАВ. Эффективность ПАВ на основе органических аминоксидных основывается на их способности вытеснять молекулы адсорбированной воды с поверхности подложки [7, 8]. Однако поверхностно-активные свойства не являются универсальным свойством вещества и зависят от природы аддитива (тип функциональной группы, длина углеводородного радикала), пленкообразователя, растворителя и пигмента, а также их количественного содержания в композициях.

Ранее нами была установлена ингибирующая активность азотсодержащего ПАВ АС в композициях на основе алюминиевой пудры и олифы [9, 10]. В этой связи представлялось целесообразным выполнить комплекс исследований, направленных на установление антикоррозионных характеристик алкидно-уретановых покрытий, модифицированных ПАВ. Актуальность исследования алкидно-уретановых композиций обусловлена их широким использованием для защиты металлоемких и крупногабаритных сооружений нефтегазовой отрасли (резервуары хранения нефтепродуктов, цистерны).

Цель данной работы – изучение влияния азотсодержащего ПАВ на защитные свойства алкидно-уретановых покрытий.

### Объекты и методы исследования

При приготовлении рецептур лакокрасочных материалов (ЛКМ) использовали пленкообразующее – алкидно-уретановый лак «Уралкид» (ТУ 2311-023-45822449-2002), растворитель – уайт-спирит (СТ 64677-1910-ТОО-01-2012), пигмент – диоксид титана рутильный (ГОСТ 9804-84, марка R-02), а в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) – АС – смесь первичных и вторичных аминов в соотношении 1:3 (ТУ 655-РК 056006434-002-2000).

В качестве основных факторов, влияющих на защитные характеристики покрытий ЛКМ, определили: количественные содержания пигмента ( $СТiO_2 = 1 \div 12$  % на массу суспензии), пленкообразующего ( $C_{yp} = 0 \div 50$  % на массу суспензии) и ПАВ ( $C_{ПАВ} = 0 \div 8$  % на массу пигмента). Массу суспензии оставляли фиксированной 30 г.

Приготовление суспензий осуществляли при температуре  $20^{\circ}C$  в герметичном реакторе (объем  $0,2 \text{ дм}^3$ , коэффициент заполнения – 0,60), снабженном перемешивающим устройством (импеллерная мешалка, частота –  $300 \text{ мин}^{-1}$ ).

Испытуемый лакокрасочный материал наносили на стальные пластины (очищенные и обезжиренные ацетоном) методом налива. Толщина покрытия (однослойного) составляла 0,65 мм (микрометр МК-0,25). После сушки в естественных условиях ( $\tau = 48$  ч) защитные свойства покрытий контролировали по стандартизированным методикам [11].

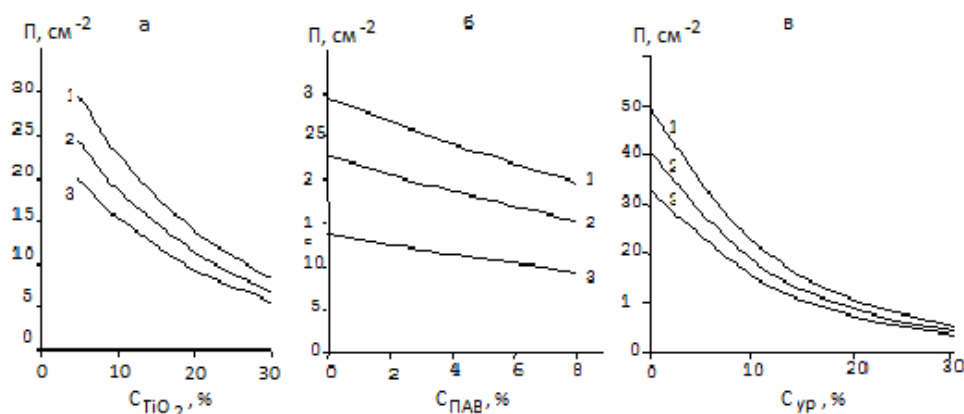
Пористость лакокрасочных покрытий оценивали электрохимическим методом, сущность которого заключается в вытеснении металла из соли ионами железа при проникновении раствора сульфата меди к подложке через поры в покрытии. Для испытаний на стальных пластинах готовили раствор соли путем растворения 5 г  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  в 100 мл дистиллированной воды, в который затем добавляли раствор серной кислоты до значения  $pH = 3$ . Окрашенную пластину погружали на  $2/3$  высоты в стакан с электролитом и выдерживали 3 ч. Затем пластину многократно промывали в дистиллированной воде и сушили между листами фильтровальной бумаги на воздухе. Покрытия рассматривали под лупой (4x) и подсчитывали число пор (n) по точкам внедрения красной меди на площади поверхности (S)  $1 \text{ см}^2$ .

Пористость  $\Pi$  ( $\text{см}^{-2}$ ) рассчитывали по формуле  $\Pi = n/S$ . За величину пористости принимали средний результат трех измерений, из которых каждый отличается от среднеарифметического не более чем на 10%.

Для исследования эффективности антикоррозионной защиты модифицированных лакокрасочных композиций использовали аналогичные методики приготовления составов и их нанесения на стальную подложку. Степень антикоррозионной защиты стали покрытиями ЛКМ определяли по развитию глубинной, поверхностной коррозии и устойчивости покрытий в 3%-ном растворе  $CuSO_4$  (камера солевого тумана ASTM B 117, ASTM D 610).

## Результаты и их обсуждение

Из представленных (рисунок 1 а) показателей проницаемости покрытий лакокрасочных композиций с фиксированным содержанием пленкообразующего ( $C_{ур.}=10\%$ ) следует, что пористость существенно зависит от содержания пигмента. Минимум пористости ( $10,0 \text{ см}^{-2}$ ) соответствует концентрации  $\text{TiO}_2$  на уровне 30%, при которой пленкообразователь в рецептуре без АС (рисунок 1а, кривая 1) в большей степени (в сравнении с 10 и 20%) заполняет пустоты между частицами.



а:  $C_{ур} = 10 \%$ ;  $C_{\text{ПАВ}}, \%$ : 1 – 0, 2 – 4, 3 – 8;  
 б:  $C_{ур} = 10 \%$ ;  $C_{\text{TiO}_2}, \%$ : 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20;  
 в:  $C_{\text{TiO}_2} = 10 \%$ ;  $C_{\text{ПАВ}}, \%$ : 1 – 0, 2 – 4, 3 – 8

Рисунок 1 – Зависимость пористости покрытий от концентрации диоксида титана (а), ПАВ (б) и расходов уралкида (в)

Введение модификатора (рисунок 1 а, кривая 2 и 3; рисунок 2 б) в количестве 2-8% сопровождалось значительным снижением пористости покрытий; с увеличением концентрации АС от 0 до 8% показатели пористости уменьшились от  $10,0$  до  $5,1 \text{ см}^{-2}$ , т.е. практически в 2 раза ( $C_{\text{TiO}_2} = 30\%$ ). Уменьшение пористости по мере добавления аминопроизводного находит объяснение с позиций ранее установленной [1] интенсификации, под влиянием АС, диспергирования диоксида титана в тех же самых составах.

Развитие процессов дезагрегации частиц пигмента при увеличении содержания ПАВ способствовало уплотнению их распределения в пленках и, как следствие, сопровождалось уменьшением их проницаемости.

По мере увеличения содержания пленкообразующего (от 10 до 30%) отчетливо просматривается снижение влияния АС на динамику изменения пористости (рисунок 1в), что коррелирует с уменьшающимися показателями адсорбции [12] АС в более концентрированных по содержанию уралкида суспензиях.

Результаты лабораторных исследований эффективности антикоррозионной защиты исследуемых композиций ЛКМ представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Показатели антикоррозионной защиты стали модифицированными лакокрасочными материалами

№ состава	Содержание, %			Корроз. стойк., балл	Скорость коррозии, мм/год	Стойкость в 3%-ном CuSO <sub>4</sub> , сутки
	Урал-кид	Пигмент - TiO <sub>2</sub>	ПАВ - АС			
1	10	5	0	5	0,0014	360
2	10	5	2	5	0,0014	360
3	10	5	4	3	0,0021	360
4	10	5	8	1	0,00021	>360
5	50	5	0	5	0,0015	360
6	50	5	2	3	0,0020	360
7	50	5	4	1	0,00023	>360
8	50	5	8	2	0,0022	360
9	10	20	0	4	0,0016	360
10	10	20	2	4	0,0014	360
11	10	20	4	5	0,0015	360
12	10	20	8	1	0,00026	>360
13	50	20	0	5	0,0016	360
14	50	20	2	3	0,0019	360
15	50	20	4	3	0,0017	360
16	50	20	8	3	0,0018	360

При однослойном нанесении лакокрасочного материала, в сравнении с традиционным немодифицированным ЛКМ, скорость глубинной коррозии уменьшилась в 8 раз и составила не более  $2,1 \cdot 10^{-4}$  мм/год. В целом, введение поверхностно-активного вещества АС в состав лакокрасочного материала на основе алкидно-уретанового пленкообразующего и пигмента диоксида титана, позволило перевести его по шкале коррозионной стойкости из категории 5 в категорию 1. Солестойкость алкидно-уретановых лакокрасочных композитов не ниже 360 сут.

Вышеизложенные закономерности формирования ЛКП с различным содержанием ПАВ наглядно иллюстрируют изображения поверхности, представленные на рисунке 2.



А – С<sub>TiO<sub>2</sub></sub> = 12%, С<sub>ПАВ</sub> = 0%;

Б – С<sub>TiO<sub>2</sub></sub> = 12%, С<sub>ПАВ</sub> = 2%

Рисунок 2 – Фотоизображения лакокрасочных покрытий после выдержки в растворе сульфата меди

По результатам изучения структурно-механических и антикоррозионных свойств покрытий лакокрасочных материалов, модифицированных ПАВ АС на стали, обоснованы и рекомендованы к использованию лакокрасочных композитов на основе пленкообразующего алкидно-уретанового лака ( $C_{\text{вр}} > 50\%$ ), пигмента – диоксида титана ( $C_{\text{TiO}_2} > 12\%$ ) и ПАВ - АС ( $C_{\text{ПАВ}} = 2\%$ ).

Таким образом, технологические характеристики суспензий и покрытий лакокрасочных композитов, модифицированных ПАВ АС подтвердили прогнозируемые оценки, полученные по результатам физико-химического анализа модельных систем [1]. Введение в алкидно-уретановые лакокрасочные композиции ПАВ АС приводит к формированию малопористых, плотных, ингибирующих ЛКП.

#### Литература

- [1] Дюрягина А.Н., Островной К.А., Сидоренко Ю.С., Исмагамбетова Д.Н. // Влияние природы пленкообразующих на процессы дезагрегации частиц пигмента в лакокрасочных композициях // Химический журнал Казахстана. – Алматы, 2013. – № 3. – С. 33-40.
- [2] Тищенко Г.П. Верясова И.Г., Паук С.М. Ингибиторы коррозии для защиты покрытий // Лакокрасочные материалы. – М., 1999. – № 11. – С. 7-8.
- [3] Шехтер Ю.Н., Богданов И.Ш. Защитные ингибированные битумные покрытия // ЖВХО им. Менделеева. – 1988. – Т. 33, № 3. – С. 277-281.
- [4] Яковлев А.Д., Евтюков М.З. Пути создания лакокрасочных покрытий с повышенной противокоррозионной устойчивостью // ЖВХО им. Менделеева. – 1988. – Т. 33, № 1. – С. 93-98.
- [5] Верхованцев В. Малые добавки (Аддитивы). Теория и практика. – Ч. IV. Диспергирующие добавки // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1988. – № 6. – С. 11-13.
- [6] Стрижевский И.В. Подземная коррозия и методы защиты. – М.: Металлургия, 1986. – 157 с.
- [7] Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
- [8] Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. – Л.: Химия, 1989. – 382 с.
- [9] Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. – М.: Химия, 1980. – 199 с.
- [10] Лакокрасочные материалы и покрытия. Теория и практика / Под ред. Р. Ламбурна. – СПб.: Химия, 1991. – 507 с.
- [11] Карякина М.И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. – М.: Химия, 1977. – 240 с.
- [12] Сидоренко Ю.С., Иванова Ю.С., Лукманова А.М. Исследование объемно-поверхностных свойств уралкида в присутствии аминоксодержащего ПАВ // Мат-лы студенческой научно-практ. конф. «Молодежь и наука – 2014». – Петропавловск, 2014. – С. 43-49.

#### Резюме

*А. Н. Дюрягина, К. А. Островной, Ю. С. Иванова*

#### АЛКИДТІ-УРЕТАНДЫ ЖАБЫНДАРДЫҢ ҚОРҒАНЫШ ҚАСИЕТТЕРІНЕ АЗОТҚҰРАМДЫ ТҮРЛЕНДІРГІШТІҢ ӘСЕРІ

АС беттік белсенді затымен түрлендірілген лак бояу материалдары негізінде алкидті-уретанды жабындардың қорғаныш қасиеттері зерттелген. Түрленген лак бояу жабындарының кеуектілігінің өзгеру заңдылықтары және металды астыртынның терең коррозиясының жылдамдығы анықталған.

**Тірек сөздер:** беттік-белсенді зат АС, алкидті-уретанды жабын, тежеуші белсенділік, кеуектілік, коррозия, титан диоксиді, уайт-спирит.

---

---

**Summary**

*A. N. Dyuryagina, K. A. Ostrovnoy, Yu. S. Ivanova*

**EFFECT OF NITROGEN-CONTAINING MODIFIER  
THE PROTECTIVE PROPERTIES OF ALKYD-URETHANE COATINGS**

Investigated the protective properties of alkyd-based urethane coating paints modified surfactant AS. The regularities of changes in the porosity of the modified coatings and the rate of deep corrosion of the metal substrate.

**Key words:** surfactant AU urethane alkyd coating inhibitory activity , porosity , corrosion , titanium dioxide , white spirit.