

МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

К.А. Пак, Ж.У. Зиямухамедов, У.А. Зиямухамедова

Ташкентский государственный технический университет, Республика Узбекистан, г. Ташкент

В статье представлены результаты исследования по разработке и применению минеральных наполнителей. Показано, что наилучшими защитными свойствами от коррозии в солевой среде обладают композиции, наполненные каолином производственной марки АКТ-10, а в кислой среде – композиции, наполненные каолином производственной марки АКФ-78.

Ключевые слова: антикоррозионные покрытия, минералы, силикатосодержащие наполнители, каолин, терморезактивный полимер, вторичные отходы производства, полимерные материалы.

Разработка новых материалов целевого назначения является одной из современных тенденций развития материаловедения, основанного на создании функциональных композиционных материалов на основе полимерных связующих с применением комплексных наполнителей. При этом применяют смеси как отверждающихся олигомеров - сочетание эпоксидной и фенолоформальдегидной смол, эпоксидной и фурановой, эпоксидной и полиэфирной и т. п., так и смеси термопластичных матриц с отверждающимися олигомерами: сочетание фенолформальдегидной смолы и поливинилбутирала, полиэфирной смолы и полиэтилена и т. п. [4].

Сочетание полимерных матриц позволяет достичь синергического эффекта одновременного повышения показателей прочностных, триботехнических, адгезионных, теплофизических и других характеристик. Однако выбор оптимального соотношения компонентов совмещенной матрицы не базируется на комплексном изучении физико-химических аспектов взаимодействия с формированием новой структуры. Поэтому при создании композиционных материалов конкретного функционального назначения, например, для получения защитных покрытий, необходимы системные исследования механизма формирования совмещенных матриц типа «реактопласт-термопласт» и «реактопласт-реактопласт». Для придания композиционным материалам функциональных свойств широко используют наполнители и модификаторы различного состава, дисперсности и механизма действия: порошки металлов, оксидов, силикатов, углеродсодержащих материалов (графита, сажи), короткие и длинномерные металлические, стеклянные, полимерные (полиамидные, полиэфирные, углеграфитовые и др.) волокна, порошки полимерных материалов и т. п. [2,6-8].

Силикатсодержащие модификаторы и частицы минералов, подвергнутые функциональному модифицированию, широко применяют в современном композиционном материаловедении [3,4]. Вместе с тем необходимо проведение системных исследований физико-химических механизмов, их влияния на структуру и свойства матриц, как в процессе получения полимерных композиционных материалов, так и при создании изделий из них. Особый интерес представляют исследования механизмов формирования композиционных материалов по технологии высокоэнергетического распыления механической смеси компонентов. Такая технология позволяет формировать однослойные или многослойные композиционные материалы с различным сочетанием полимерных, металлических, минеральных компонентов, в т. ч. многослойные покрытия на деталях машин и механизмов. Требуют системного изучения теплофизические процессы в среде теплоносителя, которые определяют кинетику нагрева, плавления компонентов, термолитиза, термоокислительной деструкции и формирования гомогенного композиционного слоя на твердой подложке. Это позволит разработать современные высокотехнологичные составы композиционных материалов на основе различных сочетаний компонентов и ресурсосберегающие технологии их производства и переработки в изделия [1].

В настоящее время особое внимание уделяется применению вторичных отходов производства. В этом плане, большой интерес для применения в противокоррозионной технике представляет госсиполовая смола (ГС).

В работе [5] представлена разработка антикоррозионной лакокрасочной продукции с частичной заменой битума на госсиполовую смолу, которая позволит значительно сократить себестоимость антикоррозионного покрытия.

В последнее время в качестве антикоррозионной лакокрасочной продукции широко используется битум-отход нефти (ГОСТ 5.2239-77).

Нами изучена зависимость поляризационного сопротивления от времени в солевой, кислой и водной средах в присутствии двухкомпонентного покрытия (табл.1) на основе эпоксидного связующего ЭД-20, наполненного Ангренским каолином марок АКФ-78, АКС-30, АКТ-10.

Таблица 1.

Зависимость сопротивления поляризации (R_p , Ом) композиций наполненных каолинами в различных растворах от времени

Покрытия	Время в сутках				
	5 сут	25сут	55сут	75сут	100сут
	в растворе 3 % NaCl				
Без покрытия	157	125	125	110	110
КПМ+АКТ-10	158	167	168	170	171
КПМ+АКС-30	157	161	161	160	160
КПМ+АКФ-78	159	165	165	166	166

	в растворе 3 % H ₂ SO ₄				
Без покрытия	110	45	40	30	30
КПМ+АКТ-10	137	161	160	160	156
КПМ+АКС-30	161	154	139	138	137
КПМ+АКФ-78	140	149	154	154	152
	в водной среде				
Без покрытия	1310	710	130	69	68
КПМ+АКТ-10	1410	1270	220	135	134
КПМ+АКС-30	1370	1290	300	272	270
КПМ+АКФ-78	1370	980	400	320	318

Исследования показали, что поляризационное сопротивление стального зонда в водной среде без покрытия на основе композиций госсиполовой смолы более чем на порядок выше, чем в кислой и солевой средах. В водной среде поляризационное сопротивление в присутствии покрытия по истечении 10 суток изменяется незначительно, что свидетельствует о его эффективности. При выдерживании зонда до 15 суток и далее поляризационное сопротивление уменьшается, но присутствие покрытия и в этом случае оказывает заметное влияние. Особенно заметно такое влияние в кислой и солевой средах, то есть по истечении 25 суток значения поляризационного сопротивления остаются почти неизменными.

Анализ результатов исследования показал, что наилучшими защитными свойствами от коррозии в солевой среде обладают композиции, наполненные каолином производственной марки АКТ-10, а в кислой среде - композиции, наполненные каолином производственной марки АКФ-78. Такое различие свойств покрытий, наполненных каолинами объясняется их химическим составом и размерами частиц. Объясняемое тем, что в каолине АКТ-10 по сравнению с АКФ-78 содержание оксидов: окиси железа, двуокиси кремния больше. Преобладание оксида алюминия в АКФ-78 даёт преимущество покрытию поверхностей работающих в агрессивно кислых средах. Содержание данных элементов даёт возможность образованию наноконкомплексных соединений при механо-химической модификации при их получении, что было установлено ИК-спектроскопическим методом исследования.

Анализ ИК-спектров дал возможность предположить, что ионы металлов, образованные при механоактивации, играют хорошую структурообразующую роль совместно с полифункциональными группами госсипола, присутствующими в ГС, при механоактивации минерала на дисмембраторной установке, реализующей ударно-раскалывающий-стирающий эффект, способствующий повышению адгезии между наполнителем и связующим не только за счет увеличения удельной поверхности механоактивированного минерала, но и за счёт роста ионизированных очагов, способных образовывать наноконплексные соединения с карбонильными в ортоположении к гидроксильным группам госсипола. На основе ИК-спектроскопического метода анализа был предложен механизм структурообразования гетерокомпозита (рис. 1). Обнаруженные изменения обусловлены образованием внутримолекулярных водородных связей между атомами кислорода карбонильной и карбоксильной групп госсиполовой смолы и боковых гидроксильных групп эпоксидной смолы, а также атома водорода вторичной аммониевой соли с гидроксильной группой госсиполовой смолы, что способствует увеличению и ускорению степени сшивки.

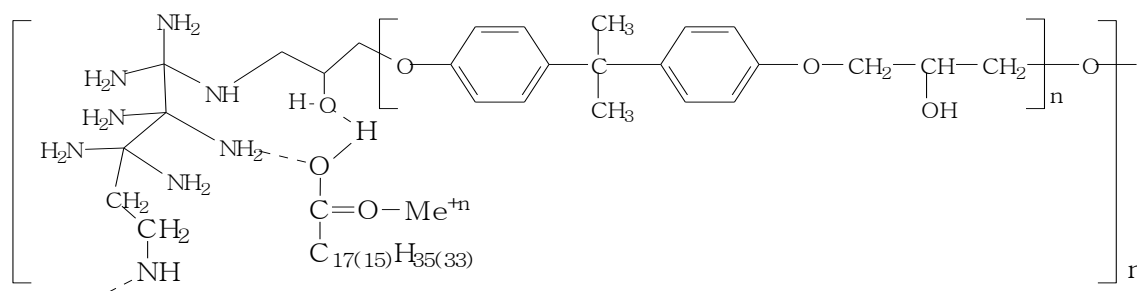


Рисунок 1 - Схема структурообразования гетерокомпозитов на основе ЭД-20 наполненных минеральными наполнителями.

В этом случае отверждение эпоксидных смол полиаминами ускоряется соединениями, содержащими гидроксильные группы и объясняется тем, что происходит реакция замещения водорода у атома кислорода НО-групп, и за счёт присоединения к карбонилу альдегидной группы ионизированных частиц оксидов металлов, входящих в состав наполнителей.

Необходимо подчеркнуть что, для антикоррозионной защиты металлов всё шире используются композиционные полимерные покрытия на основе термореактивных связующих и силикатсодержащих природных наполнителей. Причём эффективность и защитная способность композиционных полимерных покрытий повышается с увеличением размера частиц минеральных наполнителей. Это ещё раз подтверждает правильность выбранного нами объекта исследования, то есть наноразмерных частиц каолинов марок АКФ-78, АКС-30, АКТ-10. Показано, что оптимальным количеством содержания ангренских каолинов в технологической позиции для заливочных материалов и покрытий является 20-30 мас.ч. Причём с экономической позиции более выгодны композиции с каолинами, имеющие в структуре крупные частицы.

Это позволило разработать различные рецептуры с широким использованием каолина марки АКТ-10.

Резюмируя можно сделать вывод, что в зависимости от назначения применения покрытий в той или иной агрессивной среде можно подобрать эффективный состав композиции, варьируя свойствами каждого вида наполнителей. Например, наилучшими защитными свойствами от коррозии в солевой среде обладают композиции, наполненные каолином производственной марки АКТ-10, а в кислой среде – композиции, наполненные каолином производственной марки АКФ-78. Такое различие свойств покрытий, наполненных каолинами объясняется их химическим составом и размерами частиц, определяющие механизм межфазного структурообразования, образованием наноконкомплексных соединений [1].

На основе результатов исследования был совершенствован методов испытания материалов и измерения их триботехнических характеристик, разработкой «Трибометра» - установки для определения гидроабразивной износостойкости композиционных полимерных материалов, позволяющий определить повышение эффективности работы технологических машин за счёт выбора более эффективных и доступных конструкционных и композиционных материалов для машиностроения в частности для технологических оборудований нефтепереработки и водоснабжения, работающих преимущественно в гидроабразивных условиях.

Библиографический список

1. Зиямухамедова, У.А. Перспективные композиционные материалы на основе местных минеральных и энергетических ресурсов / У.А. Зиямухамедова. - Ташкент. : ТГТУ, 2011. - 160 с.
2. Охлопкова, А.А. Пластики, наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями / А.А. Охлопкова, А.В. Виноградов, Л.С. Пинчук. - Гомель: ИММС НАНБ, 1999. – 164 с.
3. Пат. 2168662 С1 Россия, МПК F 16 C 33/14, C 10 M 125/02, 125/04, 125/10, 125/26. Состав для обработки пар трения и способ его изготовления / С.Н. Александров, Э.А. Гамидов, В.Л. Зозуля, О.Н. Плотник, А.И. Пугачев. – № 2000115545/04; Заявл. 15.06.2000; Оpubл.10.06.2001 // Изобретения, 2001. – № 16. – с. 276.
4. Рыскулов А.А. Наноконпозиционные материалы на основе совмещенных матриц для защитных покрытий. Ташкент, :Фан, 2010. -304 с.
5. Таджиходжаева, У.Б. Применение вторичных продуктов для получения антикоррозионных лакокрасочных материалов / У.Б. Таджиходжаева, З.З. Мирвалиев // Сбор.науч.трудов международной научно-технической конференции. «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления». - Минск, 2005.- С 417-419.
6. Ding, R. Plasticity of particlecinfoced composites with a ductile interfase / R. Ding, G.J. Weng // Trans. ASME Journal Appl. Mech., 1998. – Vol. 65, № 3. – p. 604.

7. Jao, S.H. Elastomer coated fibers in composites / S.H. Jao, F.J. McGarry // Adv. Mater. Zook Ahead to the 21-st Cenfury. 22 nd intern. SAM PE Techn. Conf.- Bosfon,2000. – p. 455 – 459.

8. Липатов, Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров [Электронный ресурс] / Ю.С. Липатов. - Электрон. текстовые дан. - М.: Химия, 1977. - Режим доступа: <http://www.twirpx.com/file/430879/>, свободный.