

РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ ЭПОКСИДНОЙ МЕЖОПЕРАЦИОННОЙ ГРУНТОВКИ

© А. Д. Зеленская, Н. В. Федякова, А. В. Павлов

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9
E-mail: aleksandra_zel@mail.ru

Поступила в Редакцию 19 апреля 2022 г.

После доработки 7 сентября 2022 г.

Принята к публикации 7 сентября 2022 г.

Рассчитана рецептура межоперационной грунтовки на основе высокомолекулярной эпоксидной смолы и кислотного отвердителя. Определены физико-механические характеристики лакокрасочного покрытия на ее основе. Изучено влияние состава грунтовки на процесс дуговой сварки в среде защитного газа и качество сварного шва без удаления грунтовочного покрытия.

Ключевые слова: *межоперационная грунтовка; неудаляемые межоперационные покрытия; эпоксидные олигомеры*

DOI: 10.31857/S0044461822060044, EDN: DJZODT

Одним из значимых направлений развития химической технологии лакокрасочных материалов является разработка межоперационных грунтовок, способных выполнять декоративную и антикоррозионную функции, одновременно не препятствовать проведению процессов сварки и резки покрытых такими лакокрасочными материалами металлических изделий.

Межоперационная грунтовка — быстросохнущий лакокрасочный материал, наносимый на металлическую поверхность после абразивной струйной очистки для защиты металлической поверхности в процессе монтажа и допускающий проведение резки и сварки.* Такие покрытия являются неудаляемыми с поверхности металла.

Несмотря на то что первым межоперационным грунтовкам, созданным эмпирически, уже более по-

лувека, до сих пор отсутствуют методические подходы к их рецептуростроению, учитывающие особенности влияния компонентов рецептуры на сварочный процесс и качество сварного шва металлических изделий без удаления грунтовочного покрытия.

Широкое распространение получили межоперационные эпоксидные, этилсиликатные и фосфатирующие грунтовки на основе других пленкообразователей [1, 2]. Эпоксидные грунтовки обладают непористой структурой, стабильностью при хранении, хорошей сочетаемостью с большинством пленкообразователей лакокрасочных материалов различной природы, не склонны к «сухому» распылению при нанесении.

К межоперационным грунтовкам предъявляются следующие требования:**

— время высыхания «до твердой пленки» ~10 мин;

* ГОСТ 28246–2017. Материалы лакокрасочные. Термины и определения.

** ГОСТ 12707–77. Грунтовки фосфатирующие. Технические условия.

— толщина сформированного покрытия 15–30 мкм;

— срок службы покрытия 3–9 мес;

— способность к сварке ($S \leq 150 \text{ мм}^2$) и газовой резке, где S — общая площадь поверхности.

Предполагается, что на образование пор сварных швов оказывают влияние тип грунтовки, толщина сухого слоя и тип сварочного процесса [3, 4]. Электродуговая сварка вызывает пиролиз покрытий на основе углеводородных связующих и последующее испарение продуктов деструкции (H_2 , водяной пар, CO_2 , реже N_2 и его газообразные соединения) [5]. Поры образуются в результате значительного снижения растворимости некоторых газов (в первую очередь H_2 , N_2 и оксидов углерода) в зоне сварного шва при затвердевании жидкой сварочной ванны. Другие газы, в том числе другие летучие продукты разложения покрытий (например, метан, бензол, формальдегид и др.), не играют существенной роли в образовании пор. Коллективом авторов [6] проводились сварочные испытания различных типов грунтовок в зависимости от толщины и типа пленкообразующего вещества, результат подтвердил гипотезу влия-

ния толщины покрытия на склонность к сварке. Чем меньше толщина межоперационного покрытия, тем меньшее количество пор было обнаружено в каждом образце.

Природа пигментов и наполнителей также должна оказывать влияние на склонность заводских грунтовок к порообразованию. В литературе описывается влияние на процесс сварки только некоторых сыпучих компонентов лакокрасочных материалов. Тугоплавкие пигменты (TiO_2 , Cr_2O_3) и силикатные наполнители (талк, слюда) создают в жидком металле гетерогенную границу раздела фаз, где формируются зародыши газовых пузырьков и в дальнейшем пор [7].

Цель работы — создание рецептуры двухкомпонентной межоперационной грунтовки на основе высокомолекулярной эпоксидной смолы и кислотного отвердителя с минимальным порообразованием сварных швов.

Экспериментальная часть

Выбор сырьевых компонентов (табл. 1) для разработки рецептуры межоперационной грунтовки осу-

Таблица 1
Технические характеристики сырьевых компонентов межоперационной грунтовки

| Компонент | Производитель | Технические характеристики |
|----------------------------|-------------------------------|---|
| Смола эпоксидная | Olin | Молекулярная масса ~6000, массовая доля эпоксидных групп $\leq 1.5\%$ |
| Красный железистый пигмент | TER QINGDAO CHEMICAL CO., LTD | Смолемкость 37.06 г смолы/100 г пигмента |
| Каолин | ЗАО «Зовсак» | Смолемкость 55.47 г смолы/100 г наполнителя |
| Ортофосфорная кислота | ООО ТД «ХИММЕД» | Массовая доля ортофосфорной кислоты 85%, плотность $1.69 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, массовая доля остатка после прокаливания 0.1% |
| Бутиловый спирт | ЗАО «Русхимсеть» | Плотность $0.809\text{--}0.811 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, массовая доля бутилового спирта не менее 99% |
| Растворитель Р-5 | АО НХК «Арикон» | Бутилацетат 10%, ацетон 50%, ксилол 40% |
| Этилцеллозольв | ЗАО «Русхимсеть» | Плотность $0.928\text{--}0.930 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, массовая доля воды не более 0.1%, массовая доля этилцеллозольва не менее 99.5% |
| Растворитель 646 | АО НХК «Арикон» | Бутилацетат 10%, этилцеллозольв 8%, ацетон 7%, бутиловый спирт 15%, этиловый спирт 10%, толуол 50% |
| Ксилол | ЗАО «Русхимсеть» | Плотность $0.862\text{--}0.868 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, массовая доля основного вещества не менее 99.6% |
| Толуол | ЗАО «Русхимсеть» | Массовая доля основного вещества не менее 99.5%, массовая доля воды не более 0.03% |
| Ацетон | ЗАО «Русхимсеть» | Плотность $0.789\text{--}0.792 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, массовая доля основного вещества не менее 99.5% |

ществляли на основе анализа литературных данных, с учетом того что все компоненты рецептуры не должны препятствовать проведению сварочных работ.

Исходная условная вязкость выбранной эпоксидной смолы была слишком высокой для обеспечения качественного смачивания и диспергирования. Для определения вязкости смолы с необходимым для диспергирования смачиванием были построены вязкостные кривые ее лаковых растворов различных концентраций в четырех смесевых растворителях.*

Рецептуру межоперационной грунтовки рассчитывали с использованием компьютерной программы «ЛКМщик», разработанной в РХТУ им. Д. И. Менделеева [8]. Данная программа позволяет рассчитать соотношение компонентов рецептуры по заданным параметрам укрывистости и смолемкости для пигментов и наполнителей, а также исходным параметрам пленкообразователя (табл. 2). Смолемкости пигмента и наполнителя определяли с помощью базовой жидкой эпоксидной смолы марки ЭД-20 (ФПК завод им. Я. М. Свердлова).** Укрывистость пигмента определяли в соответствии с методикой.***

Образец межоперационной грунтовки был получен диспергированием многопигментным методом, при котором происходит одновременное смешение пигментов и наполнителей с пленкообразователем и дальнейшее совместное их диспергирование до необходимой степени перетира. Диспергирование проводили на лабораторном устройстве марки ЛДУ-3 МПР (ООО «Лаботекс», мощность привода Mitsubishi 0.55 кВт, частота вращения вала ≤ 7000 об·мин⁻¹). В качестве мелющих тел использовали бисер из ZrO₂ (ООО «ПРОХИМ», $D = 1.0\text{--}1.2$ мм, удельный вес 6.01–6.08 г·см⁻³, твердость по Моосу 9). Количество оборотов при диспергировании составляло 1800–2000 об·мин⁻¹, время диспергирования — 60 мин.

Определение условной вязкости образца межоперационной грунтовки проводили на вискозиметре ВЗ-246 (ЗАО «Константа») с диаметром сопла 4 мм.**** Массовую долю нелетучих веществ лако-

красочного материала и показатель степени перетира определяли по стандартным методикам.*****

Основа межоперационной грунтовки представляет собой суспензию пигментов и наполнителей в растворе высокомолекулярной эпоксидной смолы. Пигментная часть представлена свето- и атмосферостойким красным железистооксидным пигментом, который не должен препятствовать проведению сварочных испытаний. В качестве инертного наполнителя использован каолин. Для отверждения покрытия в основу грунтовки вводили кислотный отвердитель, представляющий собой 85%-ный раствор H₃PO₄ в бутиловом спирте. Расчет массы отвердителя проводился по формулам [9]

$$W_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot 100}{M_{\text{Гсмолы}}} = \frac{32.6(6) \cdot 100}{300} = 10.89 \text{ г},$$

$$W_{\text{отв}} = 0.01 W_{\text{H}_3\text{PO}_4} W_{\text{смолы}},$$

где M_3 — эквивалентная масса смолы (г·экв⁻¹), $M_{\text{Г}}$ — эквивалентная масса отвердителя (г·экв⁻¹).

Грунтовку наносили методом пневматического распыления, рабочая условная вязкость составляла 18–20 с по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре лакокрасочного материала $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$. Толщина сухой пленки покрытия 20–26 мкм.

Адгезию методом решетчатых надрезов, прочность при ударе, прочность при изгибе, стойкость к статическому воздействию жидкостей полученного покрытия межоперационной грунтовки определяли по стандартным методикам.*****

Для определения пригодности покрытия к сварке были проведены сварочные работы дуговой сваркой в среде углекислого газа (ООО «ИТЦ Промэксервис», объемная доля CO₂ $\geq 99.5\%$). Сами испытания про-

* Технология лакокрасочных материалов. Лабораторный практикум: Учеб. пособие / С. Ю. Тузова, Е. М. Антипов. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014. С. 10–11.

** ISO 787-5:1980. Пигменты и наполнители. Общие методы испытаний. Часть 5. Определение маслосемкости.

*** ГОСТ 8784–75. Материалы лакокрасочные. Методы определения укрывистости.

**** ГОСТ 8420–74. Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости.

***** ГОСТ 31939–2012. Материалы лакокрасочные. Определение массовой доли нелетучих веществ; ГОСТ 31973–2013. Материалы лакокрасочные. Метод определения степени перетира.

***** ГОСТ 15140–78. Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии; ГОСТ 4765–73. Материалы лакокрасочные. Методы определения прочности при ударе; ГОСТ 52740–2007. Материалы лакокрасочные. Методы определения прочности покрытия при изгибе вокруг цилиндрического стержня; ГОСТ 9.403–80. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей.

Таблица 2

Параметры, используемые для расчета рецептуры двухкомпонентной межоперационной грунтовки

| Параметр | Значение |
|---|--|
| Константа наполнения | 99 |
| Укрывистость лакокрасочного покрытия | 80 г·м ⁻² |
| Смолоемкость красного железоксидного пигмента | 37.06 г эпоксидной смолы ЭД-20/100 г пигмента |
| Смолоемкость каолина | 55.47 г эпоксидной смолы ЭД-20/100 г наполнителя |
| Укрывистость красного железоксидного пигмента | 8 г·м ⁻² |
| Концентрация раствора эпоксидной смолы | 42% |

водили согласно методикам стандарта морского и речного регистра.*

Оценку пористости поверхности излома образцов (количество пор, общая площадь поверхности пор, форма и площадь поверхности единичной поры) выполняли с помощью микроскопа USB Digital Microscope 20X-200X (ОЕМ; датчик 1.3M Pixels CMOS sensor). При определении площадей поверхностей пор учитывали силуэт пор (эллипсообразный), площадь пор, главная ось которых составляла ≤0.5 мм, при расчете не учитывали. Оценку проводили на отрезке сварного шва длиной 100 мм: с отступом

60 мм от начала шва и 40 мм от конца шва. Площадь поверхности пор рассчитывали по главным осям, равным двум наибольшим перпендикулярным осям.

Обсуждение результатов

По данным вязкостных кривых (рис. 1) была определена концентрация высокомолекулярной эпоксидной смолы в растворе — 42%, обеспечивающая оптимальное смачивание пигментов и наполнителей, и подходящий для такой смолы смесевой растворитель (P-5:этилцеллозольв = 2:1), обеспечивающий наименьшую вязкость раствора смолы при большем ее содержании.

Константа наполнения и укрывистость являются исходными параметрами для компьютерного рас-

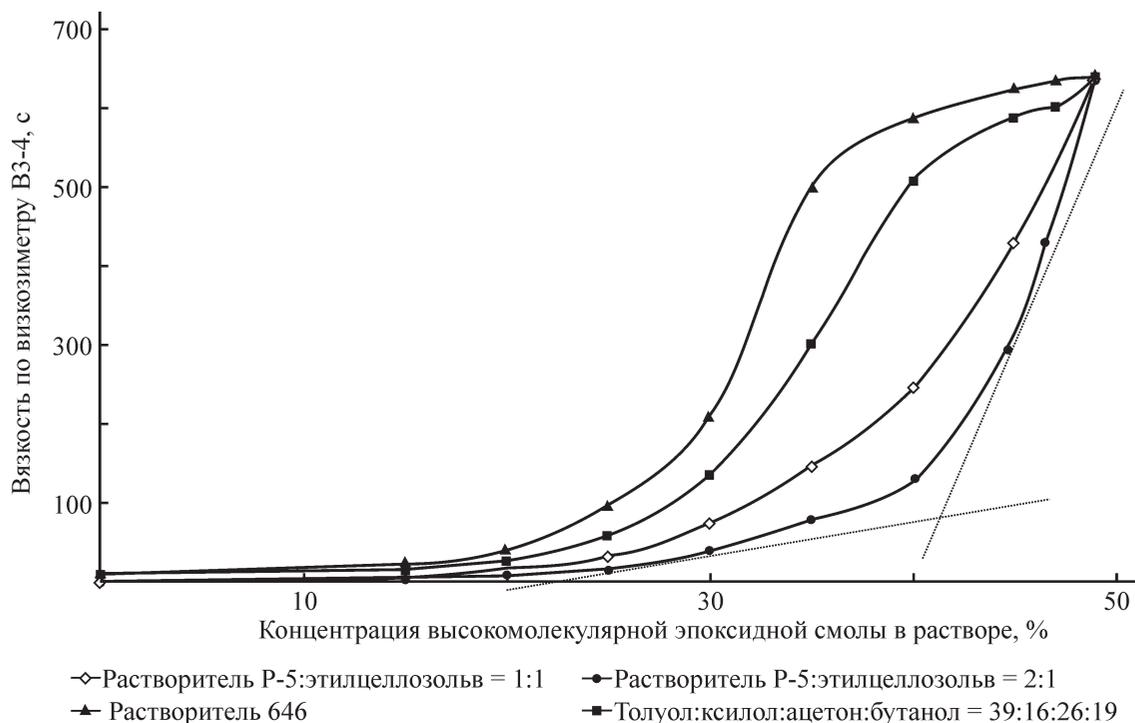


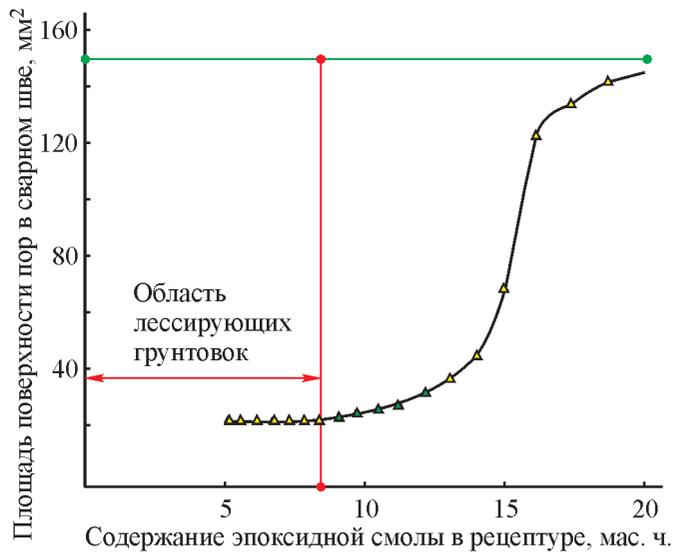
Рис. 1. Вязкостные кривые высокомолекулярной эпоксидной смолы.

* Item 2.1.9 of Part XIV «Welding» of the «Rules for the classification and construction of sea-going ships» (2016), Guidelines DVS 0501 (1976).

чета рецептуры. Константа наполнения, равная 99, соответствует оптимальной плотности упаковки сыпучих компонентов в межоперационной грунтовке, благодаря которой обеспечиваются отсутствие капиллярной проницаемости сформированной структуры лакокрасочного покрытия и максимальная релаксация внутренних напряжений. Укрывистость лакокрасочного покрытия, равная $80 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$, позволяет обеспечить необходимую толщину грунтовочного покрытия. По измеренной укрывистости пигмента определяют его содержание в рецептуре. По смолоемкостям пигмента и наполнителя определяют степень пигментирования как составную часть константы наполнения [10].

Для экспериментального подтверждения расчетных данных было приготовлено 20 опытных лабораторных образцов межоперационных грунтовок с различным содержанием смолы в рецептуре в каждом образце при постоянной константе наполнения. Для определения оптимального диапазона содержания смолы в рецептуре были проведены сварочные испытания.

Полученные среднеарифметические значения площади поверхности пор позволили установить оптимальный диапазон концентраций эпоксидной смолы в рецептуре (от 8.41 до 11.25 мас. ч.), соответствующий ее минимальному влиянию на порообразование сварного шва (рис. 2). Концентрация смолы в количестве более 11.25 мас. ч. экономически нецелесообразна. При сравнении вариантов межоперационной грун-



▲ Оптимальный диапазон концентрации эпоксидной смолы в рецептуре

Рис. 2. Зависимость площади поверхности пор от содержания высокомолекулярной эпоксидной смолы в рецептуре межоперационной грунтовки.

товки с различным содержанием эпоксидной смолы в оптимальном диапазоне установлена идентичность их физико-механических свойств и соответствие требованиям, предъявляемым к таким типам грунтовок (адгезия методом решетчатых надрезов — 1 балл, прочность при ударе — 50 см, прочность при изги-



Рис. 3. Внешний вид излома сварного шва пластины с покрытием на основе разработанной двухкомпонентной межоперационной эпоксидной грунтовки, рецептура которой представлена в табл. 3.

Таблица 3
Рецептура разработанной межоперационной грунтовки

| Компонент основы | Содержание, мас. ч. |
|---|--|
| Высокомолекулярная эпоксидная смола (42%-ный раствор в смеси растворителе Р-5:этилцеллозольв = 2:1) | 26.79 (11.25 на «сухое» вещество) |
| Красный железоксидный пигмент | 3.25 |
| Каолин | 18.05 |
| Смесевой растворитель (Р-5:этилцеллозольв = 2:1) | 51.91 |
| | Σ 100 |
| Кислотный отвердитель | На 100 мас. ч. основы 8.41 мас. ч. отвердителя |

Таблица 4
Основные характеристики межоперационной грунтовки

| Параметр | Значение |
|--|-----------------------------------|
| Характеристики лакокрасочного материала | |
| Условная вязкость ВЗ-246, сопло 4 мм, с | 57 |
| Массовая доля нелетучих веществ, % | 35.77 |
| Степень перетира, мкм | 15 |
| Характеристики лакокрасочного покрытия | |
| Толщина сухой пленки, мкм | 20–26 |
| Время высыхания «до твердой пленки», мин | 7 |
| Адгезия методом решетчатых надрезов, балл | 1 |
| Прочность при ударе, см | 50 |
| Прочность при изгибе, мм | 1 |
| Стойкость к статическому воздействию, дистиллированная вода, ч | 24 |
| Стойкость к статическому воздействию, 3%-ный раствор NaCl, ч | 8, незначительное изменение цвета |
| Средняя площадь порообразования, мм ² | 36.6 |

бе — 1 мм, испытания на статическое воздействие жидкостей: 3%-ный раствор NaCl не менее 8 ч, дистиллированная вода не менее 24 ч).*

Для достижения удовлетворительного результата общая площадь поверхности пор не должна превышать 150 мм². Результаты проведенных испытаний считаются удовлетворительными (площадь поверхности пор составила 36.6 мм²) (рис. 3, табл. 4).

Выводы

Покрытия на основе разработанной рецептуры двухкомпонентной межоперационной грунтовки на основе высокомолекулярной эпоксидной смолы и кислотного отвердителя характеризуются временем высыхания «до твердой пленки» 7 мин, адгезией по методу решетчатых надрезов 1 балл, прочностью при

ударе 50 см, прочностью при изгибе 1 мм, средней площадью порообразования 36.6 мм², устойчивостью к дистиллированной воде и солевому раствору в соответствии с требованиями.

Зависимость площади поверхности пор от содержания эпоксидной смолы в рецептуре показывает, что в области допустимых значений общей площади поверхности пор (до 150 мм²) можно выделить три участка: практически неизменной общей площади поверхности пор порядка 20 мм² при содержании смолы до 8%, медленного роста общей площади поверхности пор до 30 мм² при содержании смолы 8–15% и резкого увеличения общей площади поверхности пор при содержании смолы выше 15% и до выбранного порогового значения. Полученная зависимость позволяет оптимизировать выбор содержания смолы в рецептуре межоперационной грунтовки, которое бы

обеспечило минимальное порообразование в сварном шве покрытия.

Благодарности

Авторы статьи выражают благодарность директору лаборатории ООО «АКЗ покрытия» О. А. Курякиной за помощь в проведении сварочных работ.

Информация об авторах

Зеленская Александра Дмитриевна

SPIN-код: 9973-9777

Федякова Наталья Владимировна, к.т.н., доцент

SPIN-код: 9392-1141

Павлов Александр Валерьевич

SPIN-код: 6308-9743

Список литературы

- [1] *Seki Y., Kondou K., Harada O.* The third generation shop primer and Japanese shipbuilding construction process // Int. Symp. on shipbuilding technology (ISST 2007). Fabrication and Coatings. 2007. P. 37–43.
- [2] *Lee Ch., Shin Ch., Lee H., Chung M., Baek K.* Effect of retained pre-construction primer on the corrosion protection properties of epoxy coatings // Corrosion Sci. Technol. 2007. V. 6. N 5. P. 219–226.
- [3] *Дринберг А. С., Калинин Т. В., Уденко И. А.* Технология судовых покрытий. М.: Изд-во «ЛКМ-Пресс», 2016. С. 178–186.
- [4] *Volpone M., Mueller S.* Problems linked to welding and cutting of primer treated metal sheets // Welding Int. 2006. N 20 (12). P. 942–947.
- [5] *Olson D. L., Dixon R., Liby A. L.* Welding: Theory and practice. Amsterdam: Elsevier Sci. Publ. B. V., 1990. P. 96–98.
- [6] *Zhabrev L., Kurushkin D., Mushnikov I., Panchenko O.* The coatings break down products influence on the gas metal arc welding parameters // Coatings. 2020. N 10. P. 1061–1120.
- [7] *Chuppina S. V., Zhabrev V. A.* Organosilicate radiation-resistant deactivatable protective coatings // Protection Metals Phys. Chem. Surfaces. 2013. V. 49. N 3. P. 344–347.
- [8] *Первушин А. А., Федякова Н. В.* Среда разработки рецептур лакокрасочных материалов // Лакокрасоч. материалы и их применение. 2022. № 1–2. С. 42–45.
- [9] *Кочнова З. А., Жаворонок Е. С., Чалых А. Е.* Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2006. С. 60–84.
- [10] *Мюллер Б., Пот У.* Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2007. С. 96–102.