

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 678.643.42.5 : 667.6 : 620.18

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-329-337>

Поступила в редакцию 11.06.2019

Received 11.06.2019

Е. В. Шинкарева

Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск Беларусь

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ ЭПОКСИДНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Аннотация. Получены импортозамещающие эмульсии промышленных эпоксидных олигомеров и созданы на их основе композиционные полимерные материалы полифункционального назначения (клей для углеволоконного усиления железобетонных конструкций, антикоррозионная грунтовка, гидроизоляционная пропитка, краска для декорирования стеклоизделий).

Ключевые слова: эмульсия, смола, эмульгатор, стабилизатор, полимер, отвердитель

Для цитирования. Шинкарева, Е. В. Лакокрасочные композиционные материалы на основе водных эпоксидных эмульсий / Е. В. Шинкарева // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, №3. – С. 329–337. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-329-337>

E. V. Shinkareva

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

PAINT AND VARNISH COMPOSITE MATERIALS BASED ON WATER EPOXY EMULSIONS

Abstract. An import-substituting film former is developed – an aqueous epoxy emulsion and composite materials based on it (glue, anti-corrosion primer, waterproofing impregnation, paint for decorating glass products).

Keywords: emulsion, resin, emulsifier, stabilizer, polymer, hardener

For citation. Shinkareva E. V. Paint and varnish composite materials based on water epoxy emulsions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 329–337 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-329-337>

В связи с ограничением на применение лакокрасочных материалов (ЛКМ) с высоким содержанием летучих органических соединений (директива № 2004/42/ЕС Европейского парламента) на протяжении нескольких последних десятилетий в мире большое внимание уделялось исследованию и разработке методов получения пленкообразующих систем путем эмульгирования промышленных смол в воде с применением поверхностно-активных веществ (ПАВ) и созданию на их основе современных композиционных материалов.

Преимущества водных эмульсий (ВЭ) перед растворами эпоксидных смол (ЭС) в органических растворителях состоят в их экологической безопасности, отсутствии органических растворителей (или их малом содержании), возможности разбавления водой, пожаро- и взрывобезопасности, простоте нанесения, высокой адгезии к влажным основаниям [1, 2].

В свете концепции импортозамещения особую актуальность в Республике Беларусь приобретают работы по созданию отечественных водоразбавляемых пленкообразователей и композиционных материалов на их основе. Эмульгирование промышленных олигомеров с целью создания импортозамещающих водоразбавляемых пленкообразователей – новое и перспективное направление исследований в Республике Беларусь. Одним из сдерживающих факторов для применения эмульсий олигомеров в Беларуси является отсутствие их собственного производства, а также дефицит отечественных разработок в области исследования способов получения ВЭ олигомеров, их устойчивости в процессе хранения, а также создания на их основе высококачественных композиционных полимерных материалов различного назначения.

1. Водные эмульсии эпоксидных смол. В результате проведения исследований было установлено, что наиболее эффективными эмульгаторами для получения эмульсий на основе жидкой эпоксидной диановой смолы марки ЭД-20 (ГОСТ 10 587-84) являются алкил полиэтиленгликолевый эфир с 28 оксиэтиленовыми группами Emulsogen LCN-287 (Clariant, Германия) и моноалкиловый эфир полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов с 18 оксиэтиленовыми группами (марка А) ОС-20 (Россия) (ГОСТ 10 730-82); ее импортных аналогов – NPEL 127, NPEL 128 («Nan Ya Plastics Corp.», Тайвань), CHS-EPOXY 520, CHS-EPOXY 530 («Spolchemie», Чехия) – Emulsogen LCN-287.

Оптимальная концентрация смол в эмульсиях составляет 60 мас.%, эмульгаторов – Emulsogen LCN-287 – $1 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л⁻¹ и ОС-20 – $5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹, температура эмульгирования смолы ЭД-20 – 20 °С, NPEL 127, NPEL 128 и CHS-EPOXY 530 – 40 °С; CHS-EPOXY 520 – 50 °С. Способ эмульгирования смол ЭД-20, NPEL 127 и CHS-EPOXY 520 – метод прямого эмульгирования и «инверсии фаз»; NPEL 128 и CHS-EPOXY 530 – только «инверсии фаз» [3].

Установлено, что присутствие микрочастиц полимеров способствует повышению стабильности эпоксидных эмульсий в процессе их хранения [3]. По степени адсорбционной насыщенности, гидрофильности, полярности, влиянию на прочность структуры эпоксидных эмульсий и их устойчивость водные дисперсии полимеров (ВДП) могут быть расположены в следующий ряд: акрилово-метакриловая > полиметилсилоксановая > стирол-акрилатная > карбоксилированная бутадие-стирольная. Наибольшей устойчивостью отличаются эмульсии, стабилизированные акрилово-метакриловой ВДП. Стабилизированные данными полимерными частицами эмульсии хранятся в течение 12 месяцев без видимых признаков расслоения.

В работе [3] показано, что обнаруженный эффект стабилизации эпоксидных эмульсий твердыми микрочастицами диаметром 0,12–0,15 мкм органической природы зависит от химической природы микрочастиц, их ζ -потенциала, ζ -потенциала эмульсий, массового содержания ВДП. Микрочастицы ВДП стабилизируют эмульсии по принципу «гетеростабилизации», поскольку полимерные частицы не закрепляются непосредственно на поверхности капель смолы, а находятся на межфазной поверхности, образуя своеобразный ореол.

Присутствие ВДП снимает дилатантные явления в эмульсиях, способствуя тем самым улучшению эмульгирования, снижению энергетических затрат на него, а также повышению пленкообразующих свойств. Отсутствие предела текучести в стабилизированных ВДП ВЭЭС указывает на возможность ее использования для переработки в широком интервале сдвиговых нагрузок. Присутствие в ВЭЭС модификаторов (тетрабутоксилана (ТБОС), наноалмаза УДА-ВК (ТУ ВУ 28619110.001-95), производства ЗАО «Синта», РБ) способствует повышению их жизнеспособности и увеличению физико-механических параметров полимерных материалов (твердости, прочности при разрыве, адгезии, влагопоглощения) [3].

Разработаны ТУ ВУ 100029049.060-2011 «Эмульсия эпоксидная водная». Эксплуатационные характеристики ВЭ смолы марки ЭД-20, полученной на опытно-промышленной установке НДГ-10 («ОКБ Академическое», РБ) представлены в табл. 1. Скорость эмульгирования ЭС составила 20 м \cdot с⁻¹, время – 10 мин. Разработанный состав эпоксидной эмульсии запатентован [4].

2. Клей для углеволоконного усиления несущих железобетонных конструкций. Для получения двухкомпонентных эпоксидных клеевых композиций холодного отверждения в качестве компонента А была использована 60%-ная эмульсия смолы ЭД-20, В – сшивающий агент –

Т а б л и ц а 1. Эксплуатационные характеристики ВЭЭС марки ЭД-20

Table 1. Operational characteristics of WE of ER brand ED-20

Показатель	Значение
Внешний вид эмульсии	Молочно-белая жидкость
Массовая доля нелетучих веществ, %	60,0 ± 1
Условная вязкость при 20 °С, по ВЗ-4 (с диаметром сопла 4 мм)	20
Показатель активности водородных ионов, рН	7,1
Продолжительность эмульгирования, мин	10
Размер частиц, мкм	0,1–3 (97 %); 3–5 (3 %)

Epilink 701 («Air Products», США). Для углеволоконного усиления бетона использовали однонаправленную углеткань марки «УРАЛ-ЛЮ» производства СПО «Химволокно», РБ. Данные по адгезии композиций к бетону приведены в табл. 2.

После проведения испытаний на всех образцах наблюдается отрыв с частями бетона.

В табл. 3 представлены сравнительные механические характеристики разработанного двухкомпонентного клея и промышленного эпоксидного клея Sikadur-30, используемого для усиления несущих железобетонных конструкций [5].

Разработанный состав водного двухкомпонентного клея холодного отверждения по механическим характеристикам не только не уступает, но и превосходит известный клей Sikadur-30. Одно из важнейших свойств нового эпоксидного клея – наличие высокой адгезионной прочности при разрыве и адгезии к бетону. Состав клея запатентован [6]. Разработаны технические условия ТУ ВУ 100029049.098-2015 «Клей двухкомпонентный на основе водной эпоксидной эмульсии».

Двухкомпонентный эпоксидный клей холодного отверждения рекомендован в системе с углетканью марки «УРАЛ-ЛЮ» для ремонта строительных бетонных конструкций, в том числе и мостовых, с целью их сохранения или увеличения несущей способности. Благодаря высокой прочности на растяжение углеткани, а также неподверженности воздействию агрессивных факторов окружающей среды ее применение создает альтернативу стальным элементам усиления.

3. Антикоррозионная водно-дисперсионная грунтовка. Данный раздел статьи посвящен проведенным исследованиям, направленным на разработку состава новой антикоррозионной грунтовки на основе ВЭЭС марки ЭД-20. При разработке состава антикоррозионной грунтовки исходили из того, что компоненты, входящие в ее состав, должны удовлетворять ряду требований, причем главные из них – высокие защитные свойства, экологическая безопасность.

В качестве антикоррозионного пигмента использовали феррит шпинельной структуры марки «ЖК» общей формулой $MeFe_2O_4$ ($Me = Cr^{3+}, Ca^{2+}$) (ТУ ВУ 100205847.013-2001). Разработчик ИОНХ НАН Беларуси, производитель – ОДО «Экопромутилизация», РБ.

Грунтовка представляет собой композицию, состоящую из двух частей смешивающихся непосредственно перед применением. Часть А включает: пигмент «ЖК», наполнители с пластинчатой формой частиц (микротальк марки Jetfine 1A (IMERYS) и микрослюду марки МС 05-80 (ГЕОКОМ)), технологические добавки (смачиватель, пеногаситель, ингибитор коррозии, загуститель) и водоразбавляемый отвердитель Epilink 701. Часть Б грунтовки представляет собой 60%-ную ВЭЭС марки ЭД-20 [3].

Готовую грунтовку наносили методами полива, пульверизации или кистью на предварительно очищенные и обезжиренные уайт-спиритом металлические образцы из стали марки 3 кп по ГОСТ 9.083-78 размером $150 \times 70 \times 1$ мм. Степень очистки поверхности образцов – 2 по ГОСТ 9.402-80.

На рис. 1 представлены микрофотографии шпигота при температуре (20 ± 2) °С грунтовочного покрытия. Покрытие характеризуется достаточно плотной упаковкой частиц, не имеет дефектов в виде трещин, кратеров, пузырей и т.п. Основные эксплуатационные характеристики грунтовки и покрытий на ее основе приведены в табл. 4.

Таблица 2. Сравнительные характеристики прочности сцепления эпоксидных композиций с бетоном при толщине клеевого шва 2 мм

Table 2. Comparative characteristics of adhesion strength of epoxy compositions with concrete with a glue joint thickness of 2 mm

Свойства	Без модификатора	0,1 % УДА-ВК	20 % ТБОС	20 % ТБОС и 0,1 % УДА-ВК
Прочность сцепления, МПа	Без углеткани			
	2,97	5,68	5,10	5,80
	С углетканью			
	3,24	5,91	5,34	6,95

Таблица 3. Механические характеристики клеев

Table 3. Mechanical characteristics of glues

Свойства	Экспериментальный эпоксидный клей	Клей Sikadur-30 [5]
Адгезия к бетону в системе с глетканью, МПа	6,95	4
Время жизнеспособности, мин	80	30
ТКЛР в интервале температур 20–40 °С, °С ⁻¹	$8,8 \times 10^{-5}$	9×10^{-5}

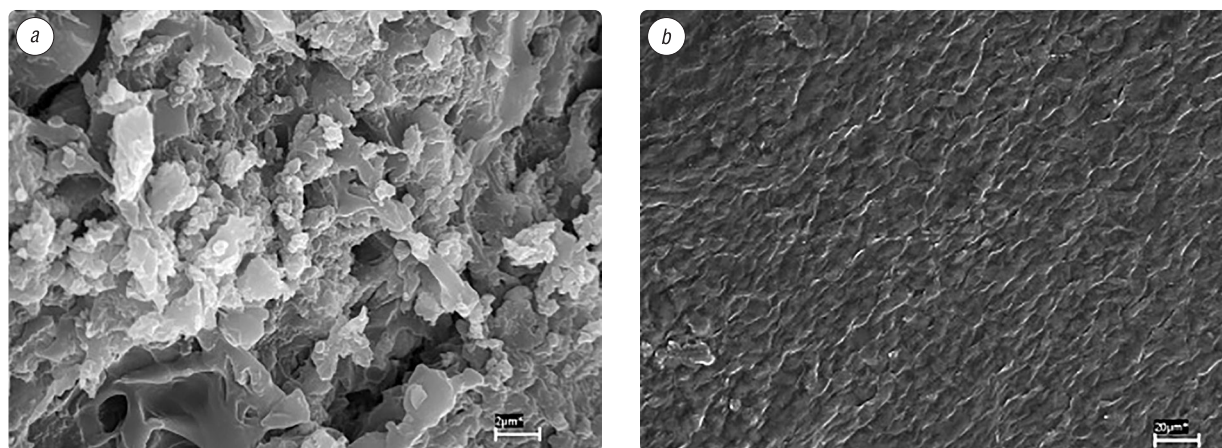


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок отвержденного при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ грунтовочного покрытия. Боковой срез покрытия (a), поверхность покрытия (b)

Fig. 1. EM image of the primer coating cured at $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. Side cut of the coating (a), the surface of the coating (b)

Т а б л и ц а 4. Свойства грунтовки и покрытий на ее основе

T a b l e 4. Properties of the primer and coatings based on it

Показатель	Значение
Массовая доля нелетучих веществ, %	50
Рабочая вязкость по ВЗ-4 грунтовки, с	25–30
Укрывистость, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2}$	72
Время высыхания до степени 3 при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, ч.	3
Жизнеспособность после смешения компонентов при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, мин, не менее	80
Толщина покрытия, мкм однослойного двухслойного	30 60
Время до нанесения последующих слоев при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, сут	1
Цвет покрытия	Коричневый
Адгезия покрытия к основанию, балл	1
Твердость двухслойного покрытия по маятниковому прибору типа ТМЛ (маятник А), усл. ед.: после сушки при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 7 сут после сушки при $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 2 ч	0,3 0,5
Условная светостойкость, ч	24
Прочность покрытия при ударе по прибору У-1, см, не менее	50
Стойкость двухслойного покрытия к статическому воздействию воды при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, сут, не менее	300
Стойкость двухслойного покрытия к воздействию машинного масла при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, сут, не менее	400
Стойкость двухслойного покрытия в 20%-ном растворе хлористого натрия при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, ч, не менее	500
Стойкость двухслойного покрытия в 3%-ном растворе хлористого натрия при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, ч, не менее	500

Установлено, что за время испытаний в указанных в табл. 4 средах сохраняется целостность покрытий, отсутствуют следы трещин, пузырей, после снятия покрытий на металле не наблюдается следов подпленочной коррозии.

В заводской лаборатории ОАО «Беларуськалий» были проведены климатические испытания лакокрасочных покрытий с грунтовочным слоем на стойкость к воздействию переменной температуры, повышенной влажности, солевого тумана и ультрафиолетового излучения. Лабораторные циклические испытания проводились в течение 3000 ч. Методика проведения одного цикла испытаний представлена в табл. 5. Для проведения испытаний на образцы стали, подготовленные по ГОСТ 9.402-80, наносили 2 слоя опытной грунтовки и один финишный слой хлорвиниловой эмали ХС-500. Толщина сухого покрытия составила 80–90 мкм. Результаты испытаний образцов приведены в табл. 6.

Т а б л и ц а 5. Методика одного цикла испытаний

T a b l e 5. Technique of one test cycle

Испытательное оборудование	Условия испытаний	Время, ч
Камера солевого тумана, режим А: (тест на солевой туман)	Температура, $T = (35 \pm 2)$, °С Раствор NaCl $C = (50 \pm 5)$ г·дм ⁻³ , рН 6,5–7,2	8
Выдержка на воздухе	Температура, $T = (15-30)$ °С, влажность не более 80 %	16
Камера солевого тумана, режим В: (тест на конденсат)	Температура, $T = (40 \pm 2)$ °С, влажность 100 %	8
Выдержка на воздухе	Температура, $T = (15-30)$ °С, влажность не более 80 %	16
Аппарат искусственной погоды ИП-1-3	Температура, $T = (40 \pm 2)$ °С, ультрафиолетовое излучение	8
Выдержка на воздухе	Температура, $T = (15-30)$ °С, влажность не более 80 %	16
Камера холода	Температура, $T = (-20 \pm 2)$ °С	8
Выдержка на воздухе	Температура, $T = (15-30)$ °С, влажность не более 80 %	16

Т а б л и ц а 6. Результаты испытаний образцов

T a b l e 6. Sample test results

Номер образца	Наименование показателя	ТНПА	Значение показателя по ТНПА	Фактическое значение показателя
1	Декоративные свойства покрытия	ГОСТ 9.407-84 п. 2.2	Отсутствие изменений	Отсутствие изменений
2				
3	Защитные свойства покрытия	ГОСТ 9.407-84 п. 2.3	Отсутствие разрушений	Разрушения покрытий не наблюдается
4				

Из таблицы видно, что покрытия имеют высокую стойкость к действию переменной температуры, повышенной влажности, солевого тумана и ультрафиолетового излучения, при испытании покрытий в этих условиях также не наблюдается подпленочной коррозии металла.

По степени воздействия на организм человека грунтовка относится к 4-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007. Гарантийный срок грунтовки не менее 24 месяцев с даты изготовления. Состав грунтовки запатентован [7]. Разработаны ТУ ВУ 100029049.076-2010 «Грунтовка двухупаковочная антикоррозионная водно-дисперсионная».

Антикоррозионная эпоксидная грунтовка является новым современным материалом, обеспечивающим эффективную антикоррозионную защиту металлических конструкций от коррозии в агрессивных солевых средах, повышающим экологическую чистоту производства и улучшающим санитарно-гигиенические условия труда. Грунтовка не имеет неприятного запаха и не содержит растворителей, поэтому рекомендуется для применения в подземных резервуарах, в замкнутых или с плохой вентиляцией помещениях. Кроме того, покрытие на ее основе хорошо воспринимает финишный слой из множественных ЛКМ.

4. Гидрофобизирующий материал на основе водной эпоксидной эмульсии. Большинство строительных материалов, таких как кирпич, бетон, минеральная штукатурка и т.п., имеют пористую структуру и довольно хорошо пропускают воду. Чрезмерное увлажнение фундаментов и подземных участков стен не только способствует развитию грибка, плесени и бактерий, но и приводит к образованию протечек воды, которая, вымывая частицы раствора, постепенно разрушает конструкцию здания. Кроме того, влага, попавшая в поры, замерзая зимой, приводит к образованию трещин на глубину своего проникновения. Это одна из основных причин порчи фундаментов и других элементов конструкций, не обработанных гидроизоляционными материалами. Придание водоотталкивающих свойств (гидрофобизация), обеспечение долговременной защиты и сохранение внешнего вида строительных конструкций из бетона, кирпича и т.д. подтверждают целесообразность проведения такой обработки, что, безусловно, приведет к увеличению срока эксплуатации зданий и сооружений при сохранении декоративно-эстетических характеристик строительных материалов.

Таблица 7. Характеристики гидрофобизированных образцов

Table 7. Characteristics of hydrophobized samples

Номер состава	Содержание ЭС в пропитке, мас.%	Краевой угол смачивания водой эпоксидной пленки, град
1	5	92
2	10	105
3	15	117
4	20	119

С целью создания гидроизоляционного эпоксидного материала были проведены исследования по разработке пропиточных водоотталкивающих составов на основе 60%-ной ВЭ смолы ЭД-20, сшивающего агента Epilink 701 и вспомогательных добавок [3]. Жизнеспособность пропиточных композиций после совмещения их с отвердителем при температуре 20 ± 2 °С составляет 80 мин; условная вязкость, определяемая на вискозиметре ВЗ-4 – 15–20 с.

Готовые пропитки наносили на увлажненную поверхность образцов (бетон, кирпич) кистью, валиком или краскопультом в два слоя с промежуточной сушкой

2–3 ч при температуре 20 ± 2 °С. Проведена серия экспериментов по определению величин углов смачивания водой (методом сидячей капли) [8]. Результаты эксперимента приведены в табл. 7.

На рис. 2 представлены микрофотографии поверхности образцов до и после их обработки составом №3. Как видно, ярким визуальным эффектом от применения эпоксидного гидрофобизатора на поверхности пористого строительного материала минерального происхождения является так называемый «эффект лотоса» («биддинг-эффект», «эффект росы»), возникшего, как следствие крайне низкой смачиваемости поверхности.

Водопоглощение к 48-часовой выдержке образцов в воде практически достигает постоянных значений и его конечные показатели у гидрофобизированных образцов ниже, чем у исходных (табл. 8). Это является немаловажным фактором, поскольку при эксплуатации зданий гидрофобизированные поверхности служат барьером, препятствующим проникновению влаги в толщу материала.

Проведенные исследования показали, что глубина проникновения водоотталкивающего состава в обрабатываемую поверхность материала составляет ~3–5 мм. Но при этом, как видно из табл. 8, прочность пропитанных образцов возрастает. Полученные данные, вероятно, можно

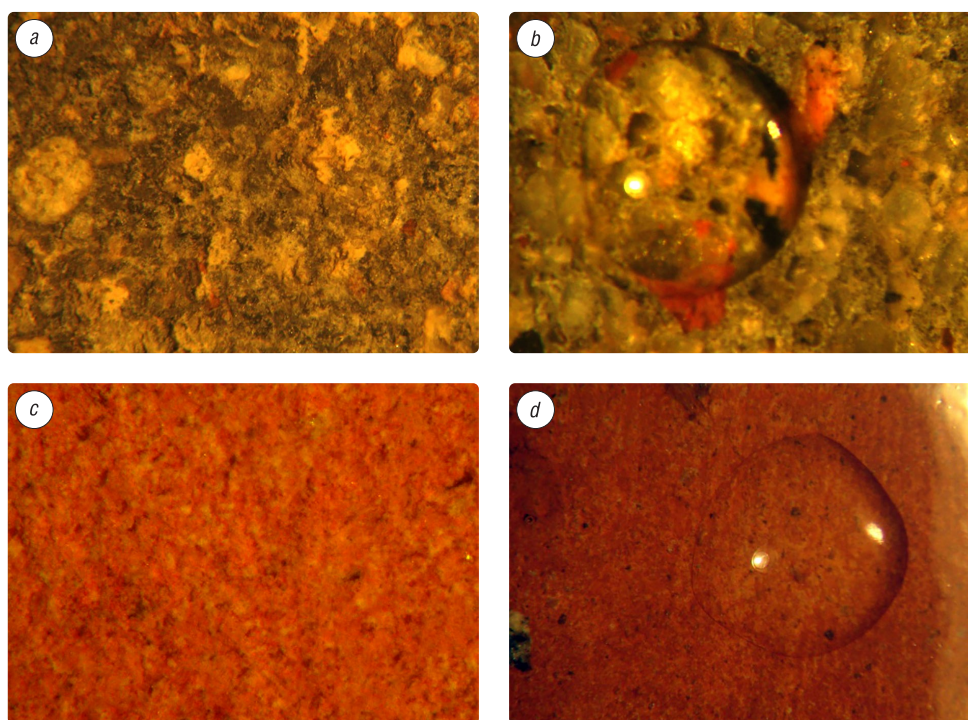


Рис. 2. Микрофотографии образцов до (a, c) и после (b, d) обработки их поверхности гидрофобизатором №3. Бетон (a, b); керамический кирпич (c, d). Увеличение $\times 165$

Fig. 2. Micrographs of samples before (a, c) and after (b, d) surface treatment with water repellent №3. Concrete (a, b); ceramic brick (c, d). Magnification $\times 165$

Т а б л и ц а 8. Технические характеристики образцов. (Гидрофобизатор – состав № 3)

T a b l e 8. Specifications of samples. (Water repellent – composition number 3)

Свойства	Технические характеристики образцов			
	мелкозернистый бетон		керамический кирпич	
	исходный	после гидрофобизации	исходный	после гидрофобизации
Предел прочности при сжатии, МПа	46,05	64,58	19,62	27,54
Водопоглощение, %, через 48 ч испытаний ГОСТ 7025-67	1,46	0,48	11,53	5,82

объяснить размером микрокапель эпоксидной эмульсии, которая способна проникать в микро- и мезопоры и обволакивать их стенки тончайшим слоем гидрофобной пленки, но не закупоривая их. Это приводит к уменьшению силы электростатического взаимодействия между молекулами жидкости и молекулами твердого тела и способствует повышению его прочности и уменьшению водопоглощения изделий.

Образцы, обработанные гидрофобизирующими составами № 3 и 4, выдержали 50 циклов замораживания и оттаивания без видимых разрушений поверхности. При этом снижения прочности образцов не наблюдается.

Гидроизоляционный материал экологичен, не содержит органических растворителей, не имеет запаха, пожаро- и взрывобезопасен, относится к 4-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007-76. Разработаны ТУ ВУ 100 029 049.099-2015 «Пропитка гидроизоляционная на основе водной эпоксидной эмульсии».

Таким образом, разработан состав гидрофобизирующей пропитки, предназначенной для защиты строительных материалов от капиллярного проникновения воды, предотвращения образования высолов, появления трещин и повышения прочностных характеристик. По качеству пропитка не уступает продукции импортного производства, а по стоимости более доступна для потребителей.

5. Эпоксидные краски для декорирования стеклоизделий. В настоящее время во всем мире идет рост объемов выпуска изделий из стекла, расширяется их ассортимент, улучшаются свойства как эксплуатационные, так и эстетические. Естественно, многие заказчики стеклянных изделий стремятся сделать их интересными и индивидуальными. Для этих целей отлично подходит декорирование стекла.

Традиционный способ декорирования стеклоизделий – нанесение на их наружную поверхность обжиговых легкоплавких свинецсодержащих эмалей, которые не могут причинить вреда тем, кто пользуется декорированными изделиями, так как содержащиеся в эмалевых покрытиях соединения свинца прочны. Однако на стадии производства данных эмалей положение вызывает беспокойство. На участках, где загружается и варится шихта на основе свинцового сурика, готовится тонкодисперсный порошок для эмалей, содержание свинцовых соединений в воздухе бывает выше предельно допустимых концентраций в 2–4 раза. Согласно действующим СанПиН 13-3 РБ 01, предельно-допустимое количество свинца в воздухе рабочей зоны не должно превышать $0,02 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$; а выделяющееся из декоративных покрытий в процессе санитарно-химических испытаний стеклоизделий – $0,03 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$.

Альтернативой, например, производству свинецсодержащих эмалей может быть выпуск бесвинцовых, обладающих достаточно широкой палитрой и ни в чем не уступающих свинцовым эмалевым покрытиям по качеству [9]. Однако недостатками традиционного обжигового метода декорирования являются высокая энергоемкость процесса и себестоимость продукции. Кроме того, температура обжига декорированных изделий находится в опасной близости от температуры размягчения стекла, что ведет к усложнению подбора температурного режима обработки и зачастую приводит к деформации декорируемых изделий. Современное производство художественных изделий из стекла требует нетрадиционных методов декорирования с применением новых экологически безопасных безобжиговых материалов с высокой атмосферостойкостью. Основой для создания экологически безопасных ЛКМ могут выступать ВЭ ЭС.

Разработанные в ИОНХ НАН Беларуси краски для декорирования стекла представляют собой композицию, состоящую из двух частей смешивающихся непосредственно перед применением. Одна часть (компонент А) включает в себя пигмент, наполнитель, технологические добавки и связующее (60%-ную ВЭ ЭС марки ЭД-20), вторая (компонент В) – отвердитель – Epilink 701.

В результате проведенных исследований была разработана рецептура базового состава краски белого цвета [3]. Для изготовления цветных красок использовали неорганические колеровочные пасты компании торгового дома «Летний сад», РБ, которые добавляли в базовую краску в количестве 2–7 мас.%. Для изготовления более широкой гаммы цветовых оттенков красок их смешивали между собой в определенных пропорциях. Результаты испытаний устойчивости красочных покрытий к действию некоторых химических сред приведены в табл. 9.

Т а б л и ц а 9. Химическая устойчивость красочных покрытий

T a b l e 9. Chemical resistance of paint coatings

Цвет краски	Прирост массы декоративного покрытия после воздействия химических реагентов, г (в пересчете на 100 см ² поверхности)			
	дистиллированной воды		2%-ного раствора углекислого натрия	
	при (20±2) °С в течение 30 ч	при (98±2) °С в течение 2 ч	при (20±2) °С в течение 30 ч	при (98±2) °С в течение 2 ч
Белая	0,00286	0,00387	0,00133	0,00344
Желтая	0,00285	0,00395	0,00135	0,00348
Зеленая	0,00288	0,00391	0,00134	0,00346
Черная	0,00289	0,00388	0,00131	0,00349

Как следует из данной таблицы, после воздействия вышеуказанных реагентов покрытия, независимо от цвета, имеют небольшой прирост массы. Покрытия сохраняют свою целостность и цвет, в них отсутствуют следы трещин, пузырей, отслоений от стеклоподложки. По химической устойчивости стеклянные изделия, декорированные разработанными красками, вполне конкурентноспособны с изделиями, декорированными органосодержащей акрилово-эпоксидной краской с температурой сушки покрытий 170 °С [10].

В табл. 10 приведены значения адгезии на отрыв к стеклоподложке декоративных покрытий до и после проведения испытаний в химических реагентах.

Т а б л и ц а 10. Сравнительные характеристики прочности сцепления со стеклоподложкой эпоксидных композиций при толщине клеевого шва 2 мм

T a b l e 10. Comparative characteristics of the adhesion strength to the glass structure of epoxy compositions with a glue joint thickness of 2 mm

Цвет краски	Прочность на отрыв, МПа				
	до испытаний	после воздействия химических реагентов			
		дистиллированной воды		2%-ного раствора углекислого натрия	
		при (20±2) °С в течение 30 ч	при (98±2) °С в течение 2 ч	при (20±2) °С в течение 30 ч	при (98±2) °С в течение 2 ч
Белая	3,87	3,16	2,15	3,59	2,73
Желтая	3,89	3,18	2,18	3,58	2,76
Зеленая	3,91	3,20	2,22	3,61	2,67
Черная	3,93	3,22	2,24	3,63	2,69

Из данных, представленных в таблице, видно, что эпоксидные краски обладают хорошими адгезионными свойствами. Следует отметить, что после проведения испытаний на всех образцах наблюдается когезионный отрыв с частями стеклоподложки, что свидетельствует о хорошем сцеплении красочных композиций с основой.

Разработаны ТУ ВУ 100029049.103-2015 «Краска на водной эпоксидной эмульсии для декорирования стекла». Использование разработанных эпоксидных красок для декорирования стекла позволит быстро реагировать на запросы потребителя. Преимущество новых красок – экологичность и безопасность.

Выводы. Систематически исследованы и разработаны импортозамещающие составы ВЭ ЭС системы вода–олигомер–эмульгатор–полимер–модификатор для практических целей, а также созданы технологии эффективного процесса их эмульгирования с учетом существующего промышленного оборудования.

Разработаны экологически безопасные и быстро адаптируемые под требования потребителя составы полимерных композиционных материалов (клеи, антикоррозионная грунтовка, гидроизоляционная пропитка, краски для декорирования стеклоизделий) на основе ВЭ ЭС, осуществлена их апробация на производстве, проведены климатические, антикоррозионные и физико-механические испытания.

Список использованных источников

1. Динниссен, Т. Водные эпоксидные связующие системы / Т. Динниссен, Ю. В. Ташкинова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 1–2. – С. 58–62.
2. Бабкин, О. Э. Водоразбавляемые фторуретановые покрытия / О. Э. Бабкин, Л. А. Бабкина, О. С. Айкашева // Промышленная окраска. – 2009. – № 6. – С. 8–10.
3. Шинкарева Е. В. Эмульсии промышленных олигомеров в водных средах. Регулирование их коллоидно-химических свойств и применение / Е. В. Шинкарева, В. Д. Кошевар; Ин-т общ. и неорган. химии Нац. акад. наук Беларуси: Монография. – Минск: Минар, 2015. – 422 с.
4. Способ получения эпоксидной дисперсии: пат. 12535 С1 Респ. Беларусь, МПК С 08 J 3/02, С 08 L 63/00 / В. Д. Кошевар, Е. В. Шинкарева, И. П. Кажуро. – Оpubл. 30.10.2009.
5. Система углеволоконного усиления несущих конструкций транспортных и промышленно-гражданских сооружений // Технология строительства. – 2004. – № 4 (32). – С. 58–59.
6. Эпоксидная клеевая водно-дисперсионная композиция: пат. 19926 Респ. Беларусь, МПК С 09 J 163/02, С 08 G 59/50, С 08 L 63/00, С 08 K 13/02 / Е. В. Шинкарева, В. Д. Кошевар, П. И. Статкевич, С. Н. Леонович. – Оpubл. 07.12.2015.
7. Водно-дисперсионная антикоррозионная грунтовка: пат. 16196 Респ. Беларусь, МПК С 09 D 5/08 / Е. В. Шинкарева, В. Д. Кошевар. – Оpubл. 30.08.2012.
8. Нуштаева, А. В. Эмульсии, стабилизированные твердыми частицами / А. В. Нуштаева. – М.: НИЦ Инфа-М, 2014. – 160 с.
9. Шинкарева, Е. В. Химическая стойкость легкоплавких эмалей для декорирования стеклоизделий / Е. В. Шинкарева, Г. В. Бычко // Стекло и керамика. – 2005. – № 9. – С. 31–32.
10. Иванова, В. М. Прозрачные краски для декорирования стеклоизделий / В. М. Иванова, Л. С. Широкова, З. М. Хасанова // Стекло и керамика. – 1990. – № 11. – С. 18–19.

References

1. Dinnissen A. M., Tashkinova Yu. V. Water epoxy binding systems. *Lakokrasochnie materialy i ikh primeneniye* = *Russian coatings journal*, 2008, no. 1–2, pp. 58–62 (in Russian).
2. Babkin O. E., Babkina L. A., Aikasheva O. S. Waterborne fluorourethane coatings. *Promyshlennaya okraska* [Industrial coatings], 2009, no. 6, pp. 8–10 (in Russian).
3. Shinkareva E. V., Koshevar V. D. *Emulsions of industrial oligomers in aqueous media. Regulation of their colloidal chemical properties and application*. Minsk, Minar Publ., 2015. 422 p. (in Russian).
4. Koshevar V. D., Shinkareva E. V., Kazhuro I. P. *A method of obtaining epoxy dispersion*. Patent No. 12535 C1 Republic of Belarus, 2009 (in Russian).
5. The system of carbon fiber reinforcement of supporting structures of transport and industrial civil structures. *Tekhnologiya stroitel'stva* [Technology of construction], 2004, no. 4 (32), pp. 58–59 (in Russian).
6. Shinkareva E. V., Koshevar V. D., Statkevich P. I., Leonovich S. N. *Epoxy adhesive water dispersion composition*. Patent No. 19926 Republic of Belarus, 2015 (in Russian).
7. Shinkareva E. V., Koshevar V. D. *Water dispersion anticorrosion primer*: Patent No. 16196 Republic of Belarus, 2012 (in Russian).
8. Nushtaeva A. V. *The emulsions stabilized by particulate matters*. Moscow, Nauchnaya mysl' Publ., 2014. 160 p. (in Russian).
9. Shinkareva E. V., Bychko G. V. Chemical resistance of low-melting enamels for decorating glass products. *Glass and ceramics*, 2005, vol. 62, no. 9–10, pp. 293–294. <https://doi.org/10.1007/s10717-005-0095-0>
10. Ivanova V. M., Shirokova L. S., Khasanova Z. M. Transparent paints for decorating glassware. *Steklo i keramika* = *Glass and ceramics*, 1990, no. 11, pp. 18–19 (in Russian).

Информация об авторе

Шинкарева Елена Владимировна – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shynkarowa@yandex.ru

Information about the author

Elena V. Shinkareva – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shynkarowa@igic.bas-net.by