

**ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ**  
**TECHNICAL CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING**

УДК 678.643.42.5:667.6:620.18  
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-4-482-493>

Поступила в редакцию 18.07.2020  
Received 18.07.2020

**В. Д. Кошевар, В. Г. Шкадрецова, Д. А. Бусел**

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

**КОМПЛЕКСНОЕ АНТИКОРРОЗИОННОЕ ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ  
ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ ГРУНТОВКИ И ЛАКА  
ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОПРОДУКЦИИ**

**Аннотация.** Установлены закономерности изменения физико-химических свойств композиций и получаемых покрытий антикоррозионного грунта от качественного и количественного содержания входящих в их состав ингредиентов. Показано, что наибольшее влияние на их параметры оказывают химическая природа и концентрация полимерных пленкообразователей, пигментов, наполнителей и малых функциональных добавок, в особенности имеющих наноразмерный уровень. Полученные закономерности и зависимости позволили осуществить экспериментально обоснованный подбор компонентов для состава грунтовки и разработать ее предварительную рецептуру, а проведенная оценка свойств композиции и покрытий на ее основе в результате испытаний изготовленного экспериментального образца позволила создать оптимальную ее рецептуру и выпустить в заводских условиях экспериментальную партию. Расширенные испытания этой партии указывают на полное соответствие ее физико-химических, технологических и эксплуатационных параметров техническому заданию. Проведены также экспериментальные исследования по изучению свойств водных дисперсий эпоксидных олигомеров и композиций на их основе, предполагаемых для включения в состав водно-дисперсионного эпоксидного лака. Осуществлен выбор ингредиентов для его изготовления. Так, в качестве пленкообразователя целесообразно использовать 60–70 %-ную водную дисперсию эпоксидного олигомера собственного запатентованного состава, содержащего необходимые поверхностно-активные агенты, а в качестве отвердителя к ней – коммерческий продукт TELALIT 180. Разработана технология нанесения комплексного покрытия с применением водно-дисперсионных, пожаробезопасных грунтовок и лака, продемонстрировавшего высокие противокоррозионные свойства при защите металлоконструкций, эксплуатируемых в условиях повышенной коррозионной опасности.

**Ключевые слова:** латексы, пигменты, наполнители, коалесценты, пеногасители, нанодобавки, диспергаторы, грунтовка, лак, комплексное покрытие, влагопоглощение, твердость, реология, устойчивость, адгезия

**Для цитирования.** Кошевар, В. Д. Комплексное антикоррозионное покрытие на основе водно-дисперсионных грунтовок и лака для защиты металлопродукции / В. Д. Кошевар, В. Г. Шкадрецова, Д. А. Бусел // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 4. – С. 482–493. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-4-482-493>

**V. D. Koshevar, V. G. Shkadretsova, D. A. Busel**

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

**INTEGRATED ANTICORROSIVE COATING FOR THE PROTECTION OF METAL PRODUCTS BASED  
ON WATER-DISPERSION PRIMERS AND VARNISHES**

**Abstract.** The regularities of changes in the physicochemical properties of the compositions and the resulting coatings of anticorrosive soil from the qualitative and quantitative content of the ingredients included in them are established. It is shown that the chemical nature and concentration of polymer film-forming agents, pigments, fillers and small functional additives, especially those of a nanoscale level, have the great influence on their parameters. The obtained regularities and dependencies made it possible to experimentally justify the selection of components for the primer composition and to develop its preliminary formulation, and the evaluation of the properties of the composition and coatings based on it as a result of testing the manufactured experimental sample made it possible to create its optimal formulation and to produce an experimental batch in the factory. Extended tests of this batch indicate that its physicochemical, technological and operational parameters fully comply with the technical specifications. Experimental studies have also been carried out to study the properties

of aqueous dispersions of epoxy oligomers and compositions based on them, which are supposed to be included in the composition of water-dispersed epoxy varnish. The selection of ingredients for its manufacture has been done. So, it was advisable to use a 60–70 % aqueous dispersion of an epoxy oligomer of our own patented composition containing the necessary surface-active agents as a film-forming agent, and the commercial product TELALIT 180 as a hardener for it was developed. A technology for applying a complex coating using water-based dispersion, fireproof primers and varnishes, which showed high anticorrosive properties in the protection of metal structures operating in conditions of increased corrosion real danger, has been developed.

**Keywords:** latexes, pigments, fillers, coalescents, defoamers, nanoparticles, dispersants, primer, varnish, complex coating, moisture absorption, hardness, rheology, stability, adhesion

**For citation.** Koshevar V. D., Shkadretsova V. G., Busel D. A. Integrated anticorrosive coating for the protection of metal products based on water-dispersion primers and varnishes. *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2020, vol. 56, no. 4, pp. 482–493 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-4-482-493>

**Введение.** Из всех существующих способов антикоррозионной защиты металлов и металлоизделий на лакокрасочные покрытия (ЛКП) приходится более 60 %. ЛКП относительно дешевы, доступны, дают наибольшую возможность выбора, легко наносятся на поверхность и в ряде случаев достаточно длительное время сохраняют защитные функции. Однако производство и применение лакокрасочных материалов (ЛКМ) часто связано с использованием опасных и вредных для здоровья и окружающей среды химических веществ, поэтому одно из главных современных направлений развития лакокрасочной отрасли связано со снижением опасности ЛКМ (повышение их экологической полноценности за счет создания «зеленых» ЛКМ). При этом наибольший интерес представляют ЛКМ экологически чистых и экономически малозатратных технологий производства и применения (водно-дисперсионные или водоразбавляемые ЛКМ) [1, 2]. Их преимущество не вызывает сомнений в силу следующих причин: очень низкого содержания или полного отсутствия токсичных с резким запахом растворителей; малого времени отверждения покрытий при комнатных температурах; возможности применения для защиты любых конструкций, в том числе и внутри их (емкости, цистерны, труднопроветриваемые помещения) независимо от размеров и конфигурации как в условиях производства, так и непосредственно на монтажных и строительных площадках; возможности восстановления и ремонта сооружений, металлоконструкций, трубопроводов и т.п. непосредственно в процессе их эксплуатации; значительного снижения капитальных затрат на нанесение покрытий и сооружение вытяжного оборудования.

В связи с этим цель данной работы – разработка и исследование физико-химических и технологических свойств экологически полноценных и технически совершенных составов водно-дисперсионных грунтовки и финишного лака для формирования комплексного антикоррозионного покрытия с длительным сроком эксплуатации и пожаробезопасной, энергетически малозатратной технологии их изготовления и применения.

**Экспериментальная часть.** В работе использовали наиболее широко применяемые в качестве пленкообразующих систем для ЛКМ различного назначения водные дисперсии полимеров (латексы): акриловый (АК) марки «СНР 570» (СН-Polymer Оу, Финляндия); стирол-акриловый (СА) марки «Лакротэн Э-241» (ПКФ «Оргхимпром», Россия); стирол-бутадиеновый (СБ) латекс «Lipaton SB 5521» (Synthomer, Германия). Все латексы получены эмульсионной полимеризацией в присутствии анионоактивных ПАВ. Формулы мономерных звеньев латексов представлены в табл. 1, а их характеристики в табл. 2.

Таблица 1. Формулы мономерных звеньев используемых латексов

Table 1. Formulas of monomeric links of used latexes

Наименованиепоказателя	Вид латекса		
	акриловый	стирол-акриловый	стирол-бутадиеновый
Формулы мономерных звеньев	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ 	 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

Таблица 2. Физико-химические параметры латексов

Table 2. Physicochemical parameters of latexes

Наименование показателя	Марка латекса		
	СНР 570	SB 5521	Лакротэн Э-241
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,03	1,01	1,01
Содержание сухих веществ, %	46,0	50,0	40,2
pH	8,0±0,5	8,5±0,5	8,0±0,5
Минимальная температура пленкообразования, °С	21	0	–
Средний размер частиц, мкм	0,08	0,20	0,10

Объектами исследования также были выбраны: пигменты, наполнители (каолин марки П-2, ГОСТ 21285-75); микрослюда фракционированная марки МС-05-80, ТУ 5725-005-40705684, ЗАО «Геоком»; моногидрат метабората бария, ТУ 113-07-014-91 – все производства России; пигмент железоксидный (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) марки MICRONOX черный ВК03; пигмент железоксидный коричневый (гематит) марки MICRONOX BR-01 – производства Испании. Некоторые свойства минеральных порошков приведены в табл. 3.

Таблица 3. Физико-химические характеристики минеральных порошков

Table 3. Physicochemical characteristics of mineral powders

Наименование	Минеральный порошок				
	каолин	пигмент черный	пигмент коричневый	слюда	борат бария
Химическая формула	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (магнетит)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (гематит)	K <sub>2</sub> O·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Ba(BO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
Форма частиц	Пластина	Сфера	Пластина	Пластина	Сфера
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,58	–	5,10	2,82	3,30
pH 10 %-ной водной вытяжки	8,1	7,9	8,8	8,4	9,2
Средний радиус частиц (0,5 % суспензия), мкм	5,0	3,0	3,0	2,5	6,0

При разработке рецептур антикоррозионной грунтовки и лака применяли диспергаторы, смачиватели анионные и неионогенные, коалесценты, основные показатели которых приведены в табл. 4, 5.

Таблица 4. Физико-химические характеристики диспергаторов

Table 4. Physicochemical characteristics of dispersants

Наименование показателя	Диспергатор			
	оротан 731	оротан 4045	лакротэн В-2	неонол АФ-9
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,10	1,31	1,06	1,04
pH	9,5	11,0	9,6	7,0
Содержание активных веществ, %	25	34	40	100
Активное вещество	Натриевая соль карбоксилата	Соль поликарбоновой кислоты	Натриевая соль полиакрилата	Оксиэтилированный нонилфенол
Тип	Анионный	Анионный	Анионный	Неионогенный

Пигментированные композиции получали методом механического диспергирования неорганических порошков в дисперсионной среде в присутствии соответствующих функциональных добавок на лабораторной установке ЛДУ ЗМПР (Россия) в режиме бисерной мельницы (мельющие тела – стеклянные шарики Ø4 мм) при скорости 700 об/мин в течение 30 мин. Температура диспергирования – (20 ± 2) °С. Необходимые реологические добавки вводили в пигментированные составы на этой же установке, но работающей в режиме диссольтера при скорости 700–1000 об/мин.

Т а б л и ц а 5. Физико-химические свойства коалесцентов

Table 5. Physicochemical properties of coalescents

Торговое название	Химическое соединение	Химическая формула	Молекулярная масса, г/моль	Растворимость в воде, мас. %	$T_{\text{кип}}$ , °С
Dovanol PnB	<i>n</i> -Бутиловый эфир пропиленгликоля	$C_7H_{16}O_2$	132,2	5,5	171
Dovanol DPnB	Моно <i>n</i> -бутиловый эфир дипропиленгликоля	$C_{10}H_{22}O_3$	190,3	4,5	229
Dalpad Filmer	Смесь бутилового эфира трипропиленгликоля и бутилового эфира тетрапропиленгликоля	–	138,2	2,5	244
Nexcoat 795	Изомерическая смесь 2,2,4-триметил-1,3-пентадиол-моноизобутирата	–	–	0,9	254
Ucar Filmer IBT	2,2,4-Триметил-1,3-пентадиол-моноизобутират	$C_{12}H_{24}O_3$	216	0,12	255

Определение гранулометрического состава композиций производили на автоматическом фотоседиментометре ФСХ-4 с программным обеспечением «Лабнаучприбор» (Россия). Теоретическую основу метода измерений на данном приборе составляет уравнение Стокса, определяющее зависимость установившейся скорости  $V$  гравиметрического осаждения частиц в вязкой среде от их диаметра:  $V = D^2 g (\rho - \rho_0) (18\eta)^{-1}$ , где  $V$  – скорость осаждения частиц;  $D$  – диаметр частиц;  $\eta$  – динамическая вязкость среды;  $g$  – ускорение свободного падения;  $\rho$  и  $\rho_0$  – плотность частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно.

Динамическую вязкость систем определяли при температуре  $(20 \pm 0,5)$  °С, варьируя скорость и напряжение сдвига с применением реометра «Physika MCR 101» на воздушных подшипниках (Anton Paar, Австрия) с программным обеспечением «Rheoplus» при использовании системы пластина–пластина с зазором между пластинами 0,05 мм. Измерение производили в стационарном режиме в области скоростей деформации (сдвига)  $0,1$ – $3000$   $s^{-1}$ , охватывающей диапазоны механического воздействия, испытываемого системой при хранении (гравитационные силы), транспортировке ( $0,1$ – $5,0$ )  $s^{-1}$ , перемешивания в ламинарном режиме ( $10$ – $300$ )  $s^{-1}$ , нанесения различными методами ( $300$ – $3000$ )  $s^{-1}$ . Экспериментальным путем были получены кривые вязкости  $\eta = f(\tau_r)$  и течения  $D_r = f(P)$ , где  $\eta$  – эффективная вязкость, Па·с,  $D_r$  – скорость деформации,  $s^{-1}$ ;  $P$  – напряжение сдвига, Па.

Водопоглощение свободных пленок определяли по формуле  $W = 100(G_1 - G)/G$ , где  $G_1$  – масса набухшей пленки, г;  $G$  – первоначальная масса пленки, г. Степень отверждения пленок изучали по изменению содержания гель-фракции, которую определяли экстрагированием растворимой части свободных пленок водного эпоксидного лака заданного размера ацетоном в аппарате Сокслета в течение 24 ч.

Широко использовали следующие методы испытаний физико-химических и эксплуатационных ЛКМ: испытание на стойкость к статическому воздействию жидкостей методом погружения образцов (метод А) и выдерживанием в жидкостях в течение заданного времени [4]; определение адгезии методом решетчатых надрезов [5]; определение твердости покрытий [6]; метод определения степени перетира прибором «Клин» [7]; метод определения условной вязкости [8]; блеск покрытий определяли на приборе ФБ-2 под углом 45 град. [8]; стойкость покрытия к воздействию соляного тумана проводили согласно [9]; определение прочности при ударе по методике [10].

Для изучения процесса отверждения, определения твердости и водопоглощения изготавливали индивидуальные пленки по ГОСТ 14243-78 (метод 2) путем отделения слоя отвержденного материала от подложки, в качестве которой использовали листы полиэтилена толщиной 1 мм. Состав наносили в один слой аппликатором с глубиной щели 100 и 200 мкм. Пленки отделяли от подложки после отверждения в течение 7 сут при температуре 20 °С. Толщина пленок, измеряемая магнитным толщиномером МТЦ-24-4, составляла 100–150 мкм. Комплексное покрытие на поверхность металла наносили кистью, окунанием или пневмораспылением под давлением воздуха 3–4 атм.

При разработке состава лака в качестве объектов исследования были выбраны 60–70 %-ная водная эпоксидная дисперсия собственной разработки, полученная обратным эмульгированием смолы ЭД-22 или ее аналогов с применением в качестве эмульгатора высокомолекулярного водорастворимого полимера в бутилдигликоле (ТУ ВУ 100029049/087-2015), а также различные промышленные сшивающие агенты (табл. 6).

Т а б л и ц а 6. Физико-химические свойства сшивающих агентов

Table 6. Physicochemical properties of crosslinking agents

Марка отвердителя	Химический состав	Внешний вид	Растворимость	Аминное число
ДТБ-2	Смесь аминоэфиров сложного состава	Невязкая окрашенная жидкость с характерным аминным запахом	Растворим в спиртах, воде и большинстве органических растворителей	–
Эпоксим -М	Олигомерные аминокамиды сложного состава	Вязкая бурая жидкость с характерным аминным запахом	Хорошо растворим в воде (без набухания) и в этаноле	300±20 мг КОН/г
EPILINK701	55 %-ный водный раствор полиаминоамида	Непрозрачная желтая жидкость	Хорошо растворим в воде	130–185 мг КОН/г
TELALIT-180	Растворимый в воде аддукт эпоксидной смолы в смеси с аминами	Вязкая прозрачная бурая жидкость	Хорошо растворим в воде	130–185 мг КОН/г

С применением этих веществ были получены составы отверждаемых лаков, изучены режимы отверждения и сформированы пленки и покрытия. Оптимальное объемное соотношение эпоксидная дисперсия:отвердитель в композициях составляла 1:1. Отверждение проводили при комнатной температуре в течение 2–7 сут и при 50 °С в течение 4 ч.

**Результаты и их обсуждение.** Известно, что уровень водопоглощения латексных пленок зависит от многих факторов, среди которых первоочередную роль играет химический состав полимера и их минимальная температура пленкообразования (МТП).

На рис. 1 представлена зависимость водопоглощения пленок, полученных с использованием исследуемых индивидуальных латексов, а на рис. 2 – некоторых латексов, содержащих коалесцирующую добавку при выдерживании их в воде и в 3 %-ном растворе NaCl. Из рис. 1 следует, что в начальный момент (после 24 ч выдержки в жидкостях) водопоглощение пленок латексов увеличивается в ряду СБ-СА-АК и составляет в воде 7, 38 и 75 % соответственно. После 10 сут воздействия воды пленки СБ латекса имеют наименьшее водопоглощение (40 %). Пленки СА дисперсий занимают промежуточное положение – 50 %. Водопоглощение АК-пленок достигает за это время 150 %.

Вводимый в латексы коалесцент с целью ускорения сушки и повышения качества покрытий может по-разному влиять на их водопоглощение, что хорошо подтверждается зависимостью, отображенной на рис. 2. В частности, добавка классического коалесцента Dovanol PnB увеличивает водопоглощение пленок СБ латекса и значительно снижает его для АК латекса.

Таким образом, проведенные исследования показали, что для каждого пленкообразователя на основе водной дисперсии полимера необходимо проводить отдельное тестирование на предмет влияние на него того или иного коалесцента. Причем следует ожидать, что введение других функциональных малых добавок в свою очередь также будет влиять на макросвойства грунтовок и покрытия, сформированных на ее основе.

Из рис. 1 следует также, что пленки акрилового латекса имеют наибольшее водопоглощение (150 %) и, казалось, использование его в качестве основного или единственного пленкообразователя в составе антикоррозионных грунтовок, по-видимому, будет нецелесообразным. Однако, с другой стороны, хорошо известно, что из всего многообразия представленных на рынке пленкообразователей АК латекс наиболее устойчив к механическому воздействию при диспергировании, особенно в режиме бисерной мельницы, а пленки и покрытия, полученные на его основе, обладают повышенной атмосферостойкостью. Это послужило причиной использования при разработке рецептуры грунтовки гибридного пленкообразователя СБ-АК в массовом соотношении 1:7.

Одним из важнейших свойств ЛКМ является его стабильность при хранении, что достигается введением эффективных диспергаторов. Плохое диспергирование пигментов в составах красок может привести к проблемам, связанным с низким качеством ЛКМ.

Диспергаторы выполняют несколько функций: они смачивают поверхность пигмента (замещают адсорбированные на их поверхности молекулы воздуха и других примесей), уменьшают

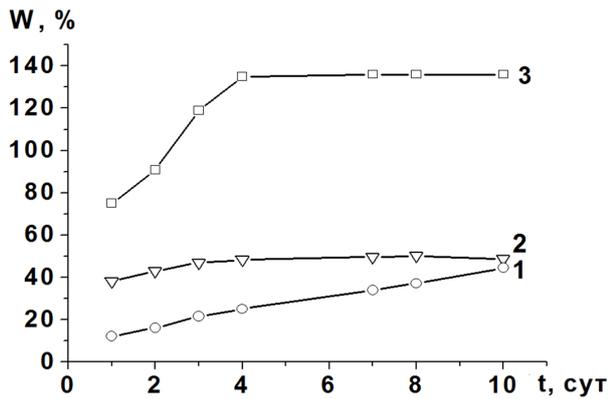


Рис. 1. Водопоглощение свободных пленок латексов:  
1 – стирол-бутадиеновый (SB 5521);  
2 – стирол-акриловый (Лакротэн Э-241);  
3 – акриловый (SCR 570)

Fig. 1. Water absorption of free latex films:  
1 – styrene butadiene (SB 5521); 2 – styrene acrylic (Lacroten E-241); 3 – acrylic (SCR 570)

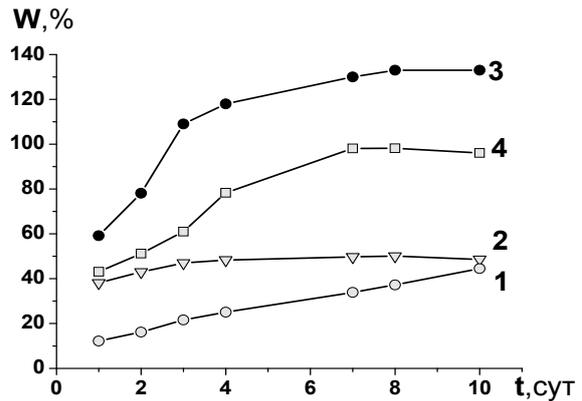


Рис. 2. Водопоглощение свободных латексных пленок и содержащих коалесцент: 1 – SB 5521; 2 – стирол-бутадиеновый SB 5521 с коалесцентом Dovanol PnB; 3 – АК СНР 570; 4 – акриловый СНР 570 с коалесцентом Dovanol PnB

Fig. 2. Water absorption of free and coalescent-containing latex films: 1 – SB 5521; 2 – styrene-butadiene SB 5521 with coalescent Dovanol PnB; 3 – AK CHP 570; 4 – acrylic CHP 570 with Dovanol PnB coalescent

размер частиц пигмента от которого зависит агрегативная и седиментационная устойчивость композиции. Из рис. 3 *a, b*, на котором приведены гранулометрические составы дисперсий магнетита, полученные без применения диспергатора и в его присутствии, видно, что данная добавка не только значительно снижает размер частиц пигмента, но и полидисперсность композиции.

Наряду с антикоррозионным пигментом, таким же важным ингредиентом в составе грунтовок является наполнитель с пластинчатой формой частиц. К таким наполнителям относятся слюда, каолин, тальк, гематит, железная слюдка и др. Каждый из перечисленных наполнителей проявляет в составе защитного ЛКМ свои специфические свойства: тальк увеличивает пластичность и мягкость покрытий, каолин повышает химическую стойкость покрытия и стойкость к переменным температурам. Слюда используется для обеспечения специальных свойств композиций при длительной эксплуатации в присутствии влаги и агрессивных сред. Она оказывает резко выраженный упрочняющий эффект – придает наполненным материалам и покрытиям стойкость к деформационным воздействиям и знакопеременным нагрузкам, увеличивает диффузионный

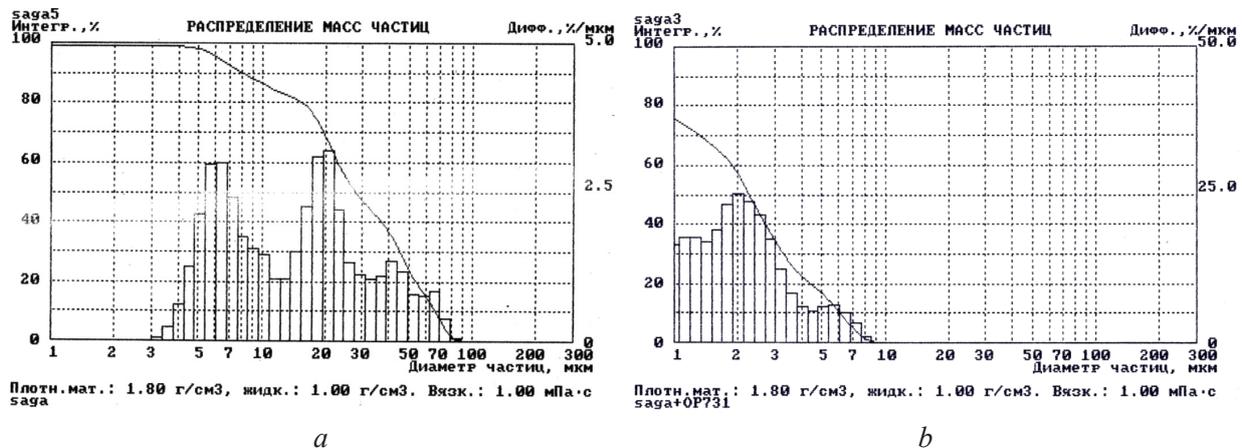


Рис. 3. Гранулометрический состав дисперсии окиси-закиси железа (магнетита) в воде: *a* – без диспергатора и *b* – в присутствии 0,6 мас.% диспергатора Оротан 731 А

Fig. 3. Granulometric composition of the dispersion of iron oxide (magnetite) in water: *a* – without a dispersant and *b* – in the presence of 0.6 wt % dispersant Orotan 731 A

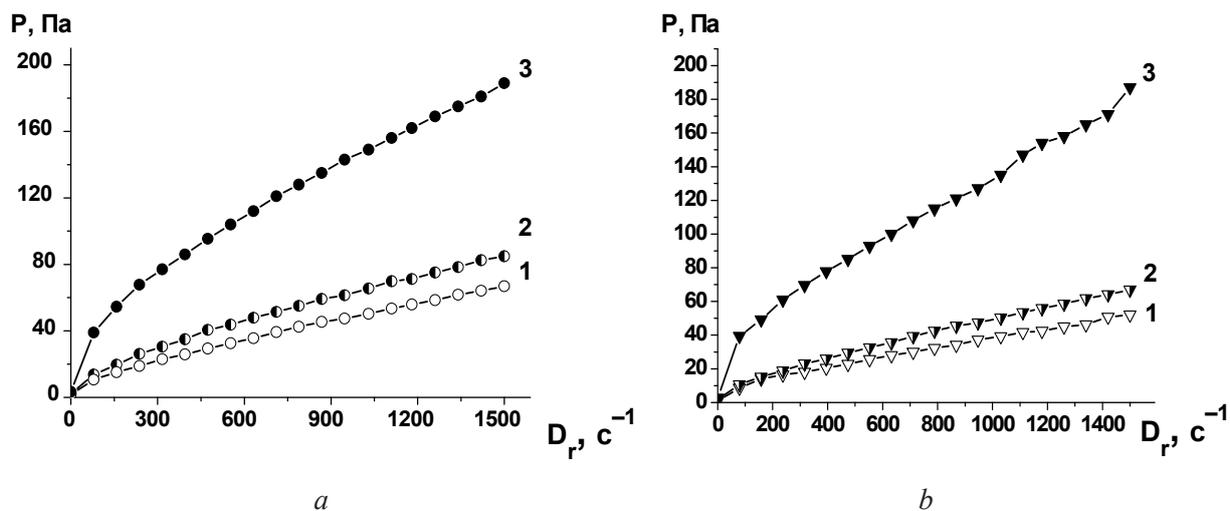


Рис. 4. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига при различном содержании в гибридном пленкообразователе: *a* – слюды, об.%: 1 – 2, 2 – 2,5, 3 – 3; *b* – метабората бария, об.%: 1 – 2,1, 2 – 3,3, 3 – 4,5

Fig. 4. The dependence of shear stress on shear rate in hybrid film former with different contents of: *a* – mica, vol.%: 1 – 2, 2 – 2.5, 3 – 3; *b* – barium metaborate, vol.% : 1 – 2.1, 2 – 3.3, 3 – 4.5

барьер благодаря пластинчатой форме частиц. Слюда также является эффективной структурирующей добавкой, позволяющей стабилизировать устойчивость дисперсий и толщину получаемых покрытий.

Так, реологические исследования (рис. 4, *a*, *b*) показали, что дисперсии с содержанием слюды до 2 об.% имеют вид реологических кривых, близких к ньютоновским системам, а при ее увеличении до 3,0 об.% композиции приобретают выраженные вязкопластичные свойства со статическим пределом текучести ( $P_{к1}$ ) около 50 Па. Первые из них позволяют добиться изотропного разрушения агрегатов вводимых добавок пигментов и наполнителей, а вторые обеспечивают необходимое качество покрытий при нанесении их на вертикальные поверхности.

Отличительной особенностью антикоррозионных лакокрасочных композиций является обязательное использование в составе антикоррозионного пигмента. В качестве пигментов-ингибиторов находят применение фосфаты, молибдаты цинка и кальция, метаборат бария, хромат и плюмбат кальция, тетраоксихромат цинка. Недостаток хроматов – их токсичность, молибдатов – ограниченность в применении из-за дефицитности. Общим недостатком фосфатных пигментов является низкая эффективность на начальных стадиях развития подпленочного коррозионного процесса, которая связана с их невысокой водорастворимостью [11].

Метабораты отличаются от фосфатов повышенной водорастворимостью. В качестве солеобразующих металлов используют при получении метаборатов цинк [ $Zn(BO_2)_2 \cdot 2H_2O$ ], кальций [ $Ca(BO_2)_2 \cdot 3H_2O$ ], магний [ $Mg(BO_2)_2 \cdot 3H_2O$ ] и барий [ $Ba(BO_2)_2 \cdot H_2O$ ]. Метаборат бария является ингибитором анодного процесса и буферизирует раствор на границе металл–покрытие за счет некоторой его растворимости. Применение этого пигмента обеспечивает пассивирование поверхности металла в воде и образования защитной пленки под воздействием коррозионной среды. Также метаборат бария проявляет свойства тарного консерванта, что позволяет несколько упростить рецептуры ВД ЛКМ. Все это обусловило выбор данного соединения при разработке грунта для комплексного декоративно-защитного покрытия. Заметное влияние на реологические свойства используемого гибридного пленкообразователя может оказывать, как показали исследования, и содержание ингибитора коррозии метабората бария (рис. 4, *b*), поэтому в дальнейшем эти данные учитывались нами при разработке рецептуры антикоррозионной грунтовки. С целью подбора оптимального соотношения используемых для этих целей ингредиентов, исходя из полученных данных, были исследованы составы антикоррозионных композиций с применением гематита. Результаты исследований приведены в табл. 7.

Таблица 7. Составы и свойства гематитсодержащей водно-дисперсионной композиции

Table 7. Compositions and properties of a hematite-containing water-dispersion composition

Компонент	Состав композиций								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Латекс SB 5521	50	40	55	51	45	49	50	51	51
Латекс СНР 570	7,0	19,0	6,0	10,0	13,0	10,0	8,0	9,0	7,5
Гематит	12	12	12	8	14	8	13	11	7
Метаборат бария	8,5	8,0	9,0	10,0	6,0	8,0	9,0	5,0	10,0
Слюда	5,0	5,0	4,0	7,0	4,0	9,0	3,0	6,5	7,0
Нитрит натрия	0,20	0,40	0,40	0,60	0,50	0,40	1,20	0,40	0,60
Коалесцент	3,45	3,00	3,50	0,80	3,15	3,00	2,00	3,00	2,50
Пеногаситель	0,3	0,3	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,5	0,2
Уретановый загуститель	0,05	0,15	0,10	0,20	0,05	0,20	0,10	0,10	0,10
Вода	Остальное								
Свойства									
Вязкость по ВЗ-4 при (20±0,5) °С, с	45	78	60	87	42	78	62	67	65
Стойкость покрытия к статическому воздействию жидкостей, ч, не менее:									
воды	300	300	330	350	300	330	300	330	300
минерального масла,	120	120	96	120	120	96	120	120	120
3 %-ного раствора NaCl	96	96	96	120	96	96	96	120	96

Как следует из табл. 7, составы грунтовок, содержащие стирол-бутадиеновый SB 5521 и акриловый СНР 570 латексы, обладают высокой устойчивостью к статическому воздействию жидкостей. На основании анализа данных табл. 7 и визуальной оценки внешнего вида покрытий можно сделать следующие выводы: оптимальное количество метабората бария находится в пределах (8–9) мас.%. При содержании его ниже 8 мас.% ухудшается стойкость к статическому воздействию NaCl, а вводить выше 9 мас.% экономически нецелесообразно; оптимальное количество гематита – 11–15 мас.%. При содержании его менее 11 мас.% ухудшается укрывистость грунтовки, а при увеличении более 15 мас.% образуется дефект покрытия в виде пятен диаметром 1–2 мм.

Известно, что инновационные свойства обычным полимерным материалам и композициям на их основе (антибактериальные, самоочищающие) придают наполнители наноразмерного уровня. Возможной причиной такого действия добавки «Наносинтал» является упорядочение аморфной фазы полимера вокруг сольватированных наночастиц, вследствие чего происходит увеличение кристалличности пленкообразователя. Это обусловлено наличием активных ОН-групп на поверхности наночастиц оксида кремния. Интересным было выяснить, влияет ли присутствие наноразмерного SiO<sub>2</sub> на свойства грунтовочных композиций № 2–7 (состав в табл. 7) и образующихся с их применением покрытий. Результаты исследований композиции, содержащей наночастицы SiO<sub>2</sub>, представлены в табл. 8.

Как следует из табл. 8, присутствие нанодобавки в виде ее дисперсии в бутилацетате несколько снижает твердость покрытия при сохранении адгезии и стойкости к статическому воздействию жидкостей. Внешний вид грунтовки имеет более насыщенный цвет, но при хранении в полимерной таре композиция с течением времени приходит в негодность. Нанодобавка на водной основе, особенно при содержании ее 2,0 мас.%, оказывает положительное воздействие на свойства исследуемой композиции: повышается адгезия, стойкость к удару и статическому воздействию жидкостей.

На основании результатов проведенных исследований был установлен оптимальный состав антикоррозионной водно-дисперсионной грунтовки для создания комплексного декоративно-защитного покрытия. Свойства полученной грунтовки и соответствие их техническому заданию (ТЗ) приведены в табл. 9.

Т а б л и ц а 8. Составы и свойства водно-дисперсионной антикоррозионной композиции, содержащей нанодобавку «Синтал»

Table 8. Compositions and properties of a water-dispersion anticorrosive composition containing nanoparticle “Sintal”

Компонент	Состав грунтовки						
	0	2	3	4	5	6	7
Нанодобавка на водной основе	–	–	0,25	–	–	1,0	2,0
Нанодобавка на бутилацетате	–	0,25	–	1,0	2,0	–	–
Компонент	Свойства грунтовки						
	0	2	3	4	5	6	7
Вязкость по ВЗ-4, с	45	42	62	43	46	64	72
Адгезия, балл	5	1	1	3	5	1	1
Стойкость к удару*, 50 см	–	–	+	–	–	+	+
Твердость**, отн. ед.	0,54	0,57	0,59	0,48	0,48	0,44	0,32
Стойкость покрытия к статическому воздействию жидкостей, ч:							
воды	96	120	120	312	400	400	400
3 %-ного раствора NaCl	48	48	48	48	48	48	300

П р и м е ч а н и е. \* «+» – выдержало испытание; «–» – не выдержало испытание. \*\* Значения получены через 7 сут после нанесения покрытия.

Т а б л и ц а 9. Эксплуатационные параметры водно-дисперсионной грунтовки

Table 9. Operational parameters of the water-dispersion primer

Показатель	Метод испытания	Полученные в результате испытаний	Необходимые по ТЗ
Внешний вид, цвет	ГОСТ 9.407	Покрытие равномерное черного или красно-коричневого цвета	+
Степень перетира, не более, мкм	ГОСТ 6589	30	30–35
Условная вязкость, ВЗ-4, с	ГОСТ 8420	35	30–65
Время высыхания при 20 °С до степени 3, мин, не более	ГОСТ 9007	60	40–90
Адгезия покрытия к стали, балл, не более	ГОСТ 5140	1	1
Стойкость покрытия к статическому воздействию жидкостей, ч, не менее:	ГОСТ 9.403		
воды		400	300
3 %-ного раствора NaCl		300	120

П р и м е ч а н и е. «+» – соответствует ТЗ.

Таким образом, по основным показателям экспериментальный образец грунтовки соответствует ТЗ и может быть использован для создания комплексного декоративно-защитного покрытия «грунт–лак». С применением разработанной нами ранее водной дисперсии эпоксидного олигомера ЭД-22 и промышленных отвердителей были исследованы составы двухкомпонентных композиций для финишного лака комплексного покрытия, различные режимы их отверждения с формированием пленок и покрытий. Отверждение проводили при комнатной температуре в течение 2–7 сут и при 50 °С в течение 4 ч. Некоторые свойства покрытий демонстрируются в табл. 10.

Т а б л и ц а 10. Свойства покрытий, полученных при объемном соотношении дисперсия:отвердитель 1:1

Table 10. Properties of coatings obtained with a dispersion:hardener volume ratio of 1:1

Номер состава	Марка отвердителя	Степень отверждения при 20 °С, %	Степень отверждения при 50 °С, %	Твердость, отн.ед.		
				1 сут	7 сут	30 сут
1	TELALIT-180	86,47	93,77	0,34	0,64	0,74
2	Epilink 701	85,28	92,21	0,30	0,62	0,68
3	Эпоксим-М	81,55	90,30	–	0,47	0,58
4	ДТБ-2	82,55	91,30	–	0,13	0,17
5	Этал 110W	71,40	78,72	–	0,20	0,48

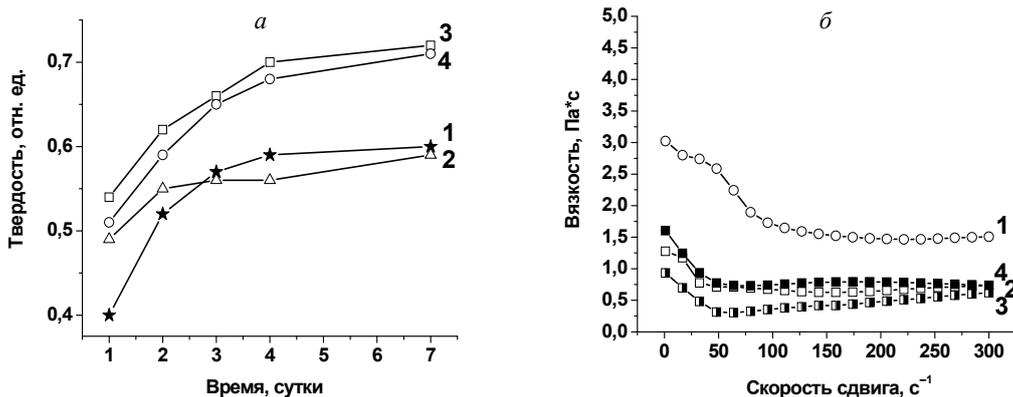


Рис. 5. *a* – изменение твердости покрытий во времени, *b* – зависимость вязкости от скорости сдвига композиций с различным содержанием коалесцента Dovanol PnB, мас.‰: 1 – без коалесцента; 2 – 2,0; 3 – 3,0; 4 – 5,0

Fig. 5. *a* – change in the hardness of coatings over time and *b* – dependence of viscosity on the shear rate of compositions with different Dovanol PnB coalescent contents, wt.‰: 1 – without coalescent; 2 – 2.0; 3 – 3.0; 4 – 5.0

Как видно из табл. 10 покрытия с отвердителями Эпоксим-М, ДТБ-2, Этал 110W (составы № 3, 4, 5) в течение суток не формируются до состояния потери липкости. Степень отверждения этих составов при комнатной температуре заметно ниже, чем составов № 1, 2 с отвердителями TELALIT-180 и Epilink 701. Покрытия составов № 3–5 формируются только при нагревании (степень отверждения при получении покрытия при 50 °С составляет 78,72–91,3 %). Для ускорения процесса образования трехмерной структуры полимера в состав дисперсий были введены коалесценты и исследовано влияние их содержания на динамическую вязкость композиции и твердость формирующихся в течение 7 сут покрытий. Установленные зависимости на примере действия коалесцента Dovanol PnB представлены на рис. 5.

Из рис. 5 следует, что введение Dovanol PnB в количестве до 3 мас.‰ повышает твердость пленок по сравнению с контрольным образцом, а затем при более высоком его содержании кривая выходит на плато (рис. 5, *a*). Кроме того, введение коалесцента благоприятно сказывается на реологии композиций (рис. 5, *b*), т. е. приближает характер ее течения к ньютоновским жидкостям, что дает возможность использовать их для нанесения покрытия различными способами (поливом, окунанием, кистью, распылением). Таким образом, наилучший результат был достигнут при введении в 70 %-ную дисперсию эпоксидной смолы собственного производства в качестве коалесцента *n*-бутилового эфира пропиленгликоля марки Dovanol PnB в количестве 3–4 %. При этом степень отверждения олигомера при комнатной температуре достигла 90,6 %, твердость пленки и покрытий – до 0,7, а водопоглощение пленок при выдержке в воде в течение 30 сут не превышала 3,9 %.

Проведенные испытания покрытий, полученных воздушным распылением композиции, содержащей Dovanol PnB, позволил обнаружить незначительные дефекты поверхности в виде микропузырей, которые удалось устранить введением пеногасителей и неионогенного поверхностно-активного смачивателя ОП-10. В частности, установлено совместное положительное влияние пеногасителей, представляющих собой водную эмульсию полиэфирсилоксанового сополимера марок TEGO Airex 902W, TEGO Foamex 825, ОП-10 на внешний вид лаковых покрытий с сохранением их физико-химических и эксплуатационных свойств. Все эти данные легли в основу разработанных ТУ 100029049.112-2017 «Лак водно-дисперсионный эпоксидный». Разработанный лак методом пневматического распыления наносили на загрунтованные с применением водно-дисперсионной наногрунтовки изделия из черных металлов методом «мокрый по мокрому», а сушку производили в естественных условиях при температуре окружающей среды не менее 20 °С. Оптимальная толщина комплексного декоративно-защитного покрытия, наносимого таким образом, составляла 100–120 мкм. В табл. 11 приведены его основные эксплуатационные характеристики, свидетельствующие о высоких защитных свойствах при воздействиях агрессивных коррозионных сред на изделия из черных металлов.

Т а б л и ц а 11. Свойства комплексного декоративно-защитного покрытия на поверхность стали (сталь 3)

Table 11. Properties of a comprehensive decorative-protective coating on a steel surface (Stal 3)

Изменяемые параметры	Значения
Адгезия покрытия к основанию, балл	0–1
Твердость покрытия по ТМЛ, не менее	0,6
Прочность при ударе при 20 °С, см, не менее	70
Блеск под углом 45°, %	60
Стойкость к машинному маслу, ч, не менее	1000
Стойкость к 3 %-ному раствору NaCl, ч, не менее	400
Устойчивость к солевому туману, ч, не менее	500
Стойкость к воздействию бензина, ч, не менее	300

**Выводы.** Разработанные антикоррозионные водно-дисперсионные наногрунтовка, эпоксидный лак и комплексное покрытие на их основе прошли успешные испытания при защите вала пено-съемника в загустителе Б 356-1 на 4-м рудопроизводстве ОАО «Беларуськалий», а также балок-держателей металлопродукции, подвергаемой горячему цинкованию. Новые ЛКМ рекомендованы также для применения на предприятиях министерства промышленности, нефтехимического комплекса и строительной индустрии.

#### Список использованных источников

1. Безукладникова, Л. Л. Разработка высококачественных антикоррозионных водно-дисперсионных материалов для защитно-декоративной окраски металлов / Л. Л. Безукладникова, С. Г. Митяшина // Практика противокоррозионной защиты. – 2011. – Т. 62, № 4. – С. 12–21.
2. Лобковский, В. П. Новые строительные лакокрасочные материалы на водной основе / В. П. Лобковский // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2001. – № 2–3. – С. 56–58.
3. Шрамм, Г. Основы практической реологии и реометрии / Г. Шрамм. – М.: Колосс, 2003. – 312 с.
4. Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей: ГОСТ 9.403.-80 ЕСЗКС. – Москва: Издательство Стандартов, 1980. – 7 с.
5. Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии: ГОСТ 15140-78. – Москва: Издательство Стандартов, 1978. – 13 с.
6. Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости покрытий по маятниковому прибору ТМЛ 2124: ГОСТ 5233-89. – Москва: Издательство Стандартов, 1989. – 7 с.
7. Материалы лакокрасочные. Метод определения степени перетира прибором «Клин»: ГОСТ 6589-74. – Москва: Издательство Стандартов, 1987. – 7 с.
8. Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости: ГОСТ 8420-74. – Москва: Издательство Стандартов, 1974. – 7 с.
9. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов: ГОСТ 9.401-91 ЕСЗКС. – Москва: Стандартинформ, 2007. – 105 с.
10. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе: ГОСТ 4765-73. – Москва: Издательство Стандартов, 1973. – 8 с.
11. Wienand, H. Anorganische Korrosionsschutzpigmente-Uberblick und neuere Entwicklung / H. Wienand, W. Ostertag // Farbe und Lack. – 1982. – Bd. 88, N 3. – P. 183–188.

#### References

1. Bezukladnikova L. L., Mityashina S. G. Development of high-quality anticorrosive water-dispersion materials for protective and decorative painting of metals. *Praktika protivokorroziionnoi zashchity = Practice Corrosion Protection*, 2011, vol. 62, no. 4, pp. 12–21 (in Russian).
2. Lobkovskii V. P. New building water-based paint and varnish materials. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye = Russian coatings journal*, 2001, no. 2–3, pp. 56–58 (in Russian).
3. Schramm G. *Apractical approach to rheology and rheometry*. Moscow, Koloss Publ., 2003. 312 p. (in Russian).
4. GOST 9.403.-80 ESZKS. *Paint coatings. Test methods for resistance to static effects of liquids*. Moscow, Izdatel'stvo Standartov Publ., 1980. 7 p. (in Russian).
5. GOST 15140-78. *Paintwork materials. Methods for determining adhesion*. Moscow, Izdatel'stvo Standartov Publ., 1978. 13 p. (in Russian).
6. GOST 5233-89. *Paintwork materials. Method for determining the hardness of coatings by the pendulum device TML 2124*. Moscow, Izdatel'stvo Standartov Publ., 1989. 7 p. (in Russian).

7. GOST 6589. *Paintwork materials. The method of determining the degree of grinding by the device "Wedge"*. Moscow, Izdatel'stvo Standartov Publ., 1987. 7 p. (in Russian).
8. GOST 8420. *Paintwork materials. Methods for determining the conditional viscosity*. Moscow, Izdatel'stvo Standartov Publ., 1974. 7 p. (in Russian).
9. GOST 9.401-91. *ESZKS coatings. General requirements and methods of accelerated tests for resistance to climatic factors*. Moscow, Standartinform Publ., 2007. 105 p. (in Russian).
10. GOST 4765-73. *Paintwork materials. Method for determining impact strength*. Moscow, Izdatel'stvo Standartov Publ., 1973. 8 p. (in Russian).
11. Wienand H., Ostertag W. Anorganische Korrosionsschutzpigmente-Uberblick und neuere Entwicklung. *Farbe und Lack*, 1982, vol. 88, no. 3, pp. 183–188 (in German).

### Информация об авторах

*Косефар Василий Дмитриевич* – д-р хим. наук, профессор, зав. отделом. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by

*Шкадрецова Валентина Георгиевна* – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shvg@igic.bas-net.by

*Бусел Дмитрий Алексеевич* – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dmitrybenator@gmail.com

### Information about the authors

*Vasily D. Koshevar* – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by

*Valentina G. Shkadretsova* – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shvg@igic.bas-net.by

*Dmitry A. Busel* – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dmitrybenator@gmail.com