

УДК 678

## РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ

Павлычева Е.А.

ФГБОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина»,  
Москва, e-mail: pavlychevaliza@mail.ru

Данная работа раскрывает результаты исследований по подбору количественного состава композиции для получения защитных полимерных покрытий с повышенными адгезионными, гидрофобными и прочностными свойствами. Разработанная полимерная композиция может быть использована при получении покрытий, отверждающихся при температуре окружающего воздуха, для защиты поверхности металлических элементов строительных конструкций, внутренних и внешних поверхностей трубопроводов и других металлических поверхностей в строительстве и во многих отраслях промышленности от влаги, агрессивных сред и механических повреждений. Защитная полимерная композиция была создана на основе олигопирепиленстирольного связующего, 3-аминопропилтриэтоксисилана, тетраизопротилтитаната и растворителя уайт-спирита. Добавка 3-аминопропилтриэтоксисилана в количестве 5–20 мас.ч. в роли кремнийорганического модификатора повышает гидрофобность получаемого покрытия. Применение тетраизопротилтитаната в количестве 2–10 мас.ч. в роли отвердителя способствует росту прочностных и адгезионных параметров защитного покрытия. Проведенные исследования свидетельствуют о том, что использование полученной полимерной композиции дает возможность существенно повысить эксплуатационные и гидрофобные характеристики получаемых покрытий, что в свою очередь дает возможность широко применять их для защиты различных по типу и форме металлических поверхностей.

**Ключевые слова:** защитное покрытие, олигопирепиленстирол, 3-аминопропилтриэтоксисилан, тетраизопротилтитанат, гидрофобность, твердость, адгезия, прочность при отрыве

## DEVELOPMENT OF POLYMER COMPOSITION FOR OBTAINING A PROTECTIVE COATING ON METAL SURFACES

Pavlycheva E.A.

*I.M. Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Moscow, e-mail: pavlychevaliza@mail.ru*

This paper reveals the results of research on the selection of the quantitative composition of the composition for the production of protective polymer coatings with increased adhesive, hydrophobic and strength properties. The developed polymer composition can be used in the production of coatings that harden at ambient temperature to protect the surface of metallic elements of building structures, internal and external surfaces of pipelines and other metal surfaces in construction and in many industries from moisture, aggressive media and mechanical damage. The protective polymer composition was created on the basis of an oligopyrerylene styrene binder, 3-aminopropyltriethoxysilane, tetraisopropyltitan and a white spirit solvent. The addition of 3-aminopropyltriethoxysilane in an amount of 5-20 wt.h. as an organosilicon modifier increases the hydrophobicity of the resulting coating. The use of tetraisopropyl titanate in an amount of 2-10 wt.h. as a hardener contributes to the growth of strength and adhesion parameters of the protective coating. The conducted studies indicate that the use of the resulting polymer composition makes it possible to significantly increase the operational and hydrophobic characteristics of the coatings obtained, which in turn makes it possible to widely use them to protect metal surfaces of various types and shapes.

**Keywords:** protective coating, oligopyrerylene styrene, 3-aminopropyltriethoxysilane, tetraisopropyltitanate, hydrophobicity, hardness, adhesion, tear strength

Защитные покрытия и облицовочные изделия широко применяют в промышленности и других отраслях человеческой деятельности, чтобы избежать негативного влияния внешних неблагоприятных факторов, которые приводят к ухудшению свойств и внешнего вида материалов и изделий, сокращают срок их эксплуатации. Наиболее часто защиту и облицовку применяют для наружных или внутренних поверхностей изделий и конструкций, поверхности исполнительных механизмов в машиностроении, радиотехнике и электротехнике, для дорожных покрытий,

при прокладке трубопроводов, возведении или ремонте строительных конструкций [1–3]. При этом в первую очередь обеспечивают защиту изделий и механизмов от внешних механических воздействий, от действия воды, коррозионных сред, микроорганизмов, насекомых и т.п., от контакта с атмосферой и ультрафиолетового излучения, что позволяет продлить срок службы изделий, механизмов и конструкций, сохранить их свойства и качество на протяжении всего срока эксплуатации, а кроме того, в большинстве случаев дополнительно придать им эстетичный внешний вид [4, 5].

Защитные покрытия и облицовочные изделия преимущественно получают из полимерных материалов, металлов, стекла (эмали, глазури и т.п.) и керамики, в том числе используя эти материалы при создании композиционных покрытий [6–8]. Большой интерес представляет использование полимерных композиционных материалов в качестве защитных покрытий для бетонных и металлических поверхностей и элементов различных строительных конструкций зданий и сооружений, промышленного оборудования и трубопроводов, эксплуатируемых в условиях негативного воздействия внешних факторов, таких как атмосферные осадки, в том числе кислотные дожди, ультрафиолетовое излучение, температурное воздействие и т.п. Специфика их применения указывает на то, что они должны обладать хорошими прочностными, адгезионными, гидрофобными и другими защитными физико-механическими свойствами.

В зависимости от того, какие конкретные технические и эксплуатационные характеристики хотят придать защитному покрытию, в качестве полимерной основы используют различные реакционноспособные олигомеры и сополимеры [9–11]. С целью повышения физико-механических показателей покрытий часто применяют основную полимер совместно с алкосиланами и полиорганосилоксанами [12–14]. Усиление прочностных и адгезионных показателей достигается за счет использования элементарноорганических соединений, способных образовывать наноразмерные частицы соответствующих элементов или их оксидов, способствуя значительному улучшению свойств покрытий [14, 15].

Целью представленной работы является разработка полимерной композиции на основе олигопипериленистирольного олигомера, модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом и тетраизопропилтитанатом, для создания защитного покрытия с высокими значениями прочностных, адгезионных и гидрофобных характеристик.

#### Материалы и методы исследования

В данной работе полимерной основой разрабатываемой композиции являлся олигомер ПС-70М первого сорта по ТУ 38303-01-30-91, представляющий собой раствор пипериленистирольного олигомера, модифицированного малеиновым ангидридом или метакриловой кислотой в углеводородном растворителе. Применяемый олигомер имел условную вязкость 30–60 с, массовую долю незаполимеризованного стирола не более 0,4% и массовую долю нелетучих веществ в пределах 40–60%.

В качестве аддитива для повышения эксплуатационных свойств покрытия использовался 3-аминопропилтриэтоксисилан, изготовленный по ТУ 6-02-724-779 (продукт АГМ-9), представляющий собой прозрачную жидкость из смеси двух изомеров: гамма-аминопропилтриэтоксисилана и бета-аминопропилтриэтоксисилана. 3-аминопропилтриэтоксисилан легко растворим в органических растворителях, имеет плотность 0,942 г/см<sup>3</sup>, температуру плавления 70 °С и температура кипения 217 °С.

Для достижения высокой скорости холодного отверждения защитного покрытия и в роли второго аддитива для повышения эксплуатационных свойств покрытия использовался тетраизопропилтитанат (ТИПТ), изготовленный по ТУ 2423-008-50284764-2006 и представляющий собой продукт взаимодействия четыреххлористого титана с изопропиловым спиртом. Для достижения вязкости покрытия, оптимальной для его нанесения, применялся уайт-спирит по ГОСТ 3134-78. Композицию для получения защитного покрытия готовили путем последовательного смешивания в течение 20 мин в лабораторном смесителе пипериленистирольного олигомера, 3-аминопропилтриэтоксисилана и тетраизопропилтитаната, затем в композицию добавляли уайт-спирит, а после достижения оптимальной вязкости полученный состав наносили при помощи фильеры на металлическую подложку. Для проведения испытаний по определению краевого угла смачивания и прочности при отрыве образцы выдерживали при комнатной температуре 25 °С в течение 30 дней.

Определение физико-механических характеристик разработанного защитного покрытия проводили по стандартным методикам: краевого угла смачивания определяли по ГОСТ 7934.2-74, адгезию к подложке определяли по ГОСТ 28574-90, твердость полученного защитного покрытия определяли на маятниковом приборе по ГОСТ 5233-89.

#### Результаты исследования и их обсуждение

При проведении работы были исследованы свойства покрытий, полученных на основе составов композиций, представленных в табл. 1. Физико-механические характеристики покрытий, полученных на основе исследуемых составов композиций, представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что с увеличением в полимерной композиции количества 3-аминопропилтриэтоксисилана величина краевого угла смачивания увеличивается, а это, в свою очередь, способствует тому, что гидрофобность защитного покрытия возрастает.

**Таблица 1**  
Составы разработанных композиций

| № состава | Составы композиций, мас. ч. |       |      |
|-----------|-----------------------------|-------|------|
|           | ОПС                         | АГМ-9 | ТИПТ |
| 1         | 100                         | 10    | 2    |
| 2         | 100                         | 5     | 6    |
| 3         | 100                         | 20    | 4    |
| 4         | 100                         | 15    | 10   |
| 5         | 100                         | 10    | 8    |

Такое влияние 3-аминопропилтриэтоксисилана на свойства покрытия на основе пипериленстирольного олигомера можно объяснить наличием в данной добавке функциональных групп у атома кремния, способствующих образованию такой связи покрытия с рабочей поверхностью обрабатываемого материала, при которой неполярные углеводородные фрагменты молекулы 3-аминопропилтриэтоксисилана оказываются направлены в противоположных от защищаемой поверхности направлениях, а полярные – к обрабатываемой поверхности [12].

Таким образом, поверхность оказывается защищена гидрофобными углеводородными группами и теряет способность смачиваться водой, что повышает ее водостойкость и препятствует водопоглощению. Кроме того, 3-аминопропилтриэтоксисилан является амино-функциональным аппретом, обеспечивая прочную связь между неорганическим субстратом (рабочей поверхностью подложки) и органической полимерной основой покрытия: кремний-содержащая часть молекулы обеспечивает прочное связывание с субстратом, а первичная аминогруппа взаимодействует с пипериленстирольным олигомером.

В то же время из табл. 2 следует, что с увеличением содержания тетраизо-

пропилтитаната повышается твердость пленки покрытия и прочность покрытия при отрыве. При проведении исследований также было установлено, что добавление тетраизопропилтитаната в полимерную композицию в количестве свыше 10 мас. ч. приводит к образованию очень жесткого покрытия, характеризующегося большими внутренними напряжениями и обладающего низкой адгезией к подложке.

Влияние данной добавки можно объяснить образованием прочных химических связей между олигомером и тетраизопропилтитанатом за счет наличия реакционно-способных групп как у самого тетраизопропилтитаната, так и у пипериленстирольного олигомера. Необходимо отметить возможность разложения тетраизопропилтитаната под действием атмосферной влаги, с образованием частиц наноразмерного оксида титана, которые в качестве активных центров встраиваются в структуру полимерных макромолекул и обеспечивают пространственно-сшитую структуру получаемого покрытия, значительно увеличивая его прочность.

Для оценки степени достижения цели данной работы дополнительно сравнили физико-механические характеристики разработанного покрытия с характеристиками известного покрытия на основе пипериленстирольного олигомера, в котором в роли модификатора выступает тетраэтоксисилан, а дисперсным наполнителем является гальванический шлак [14].

Из результатов сравнения (табл. 3) видно, что получаемое в данной работе защитное покрытие по всем показателям превосходит покрытие, выбранное для сравнения.

Следовательно, разработанное защитное покрытие характеризуется высокими эксплуатационными характеристиками и может успешно применяться для защиты металлических поверхностей.

**Таблица 2**

Физико-механические характеристики образцов разработанного защитного покрытия

| № образца | Прочность при отрыве, МПа | Твердость пленки покрытия, по маятниковому прибору ТМЛ (маятник А), усл. ед. | Краевой угол смачивания, град. |
|-----------|---------------------------|--|--------------------------------|
| 1         | 3,3                       | 0,29   | 102                            |
| 2         | 3.1                       | 0,32   | 107                            |
| 3         | 3,8                       | 043  | 121                            |
| 4         | 4,4                       | 0,41   | 118                            |
| 5         | 4.2                       | 0,39   | 109                            |

Физико-механические характеристики  
известного и разработанного защитных покрытий

| Показатель   | Значение                    |                                 |
|--|-----------------------------|---------------------------------|
|  | Известное защитное покрытие | Разработанное защитное покрытие |
| Прочность при отрыве, МПа  | 3,2                         | 3,3–4,4                         |
| Твердость пленки покрытия, по маятниковому прибору ТМЛ (маятник А), усл. ед. | 0,3                         | 0,32–0,43                       |
| Красной угол смачивания, град  | 107                         | 109–121                         |

### Заключение

Таким образом, по итогам данной работы был получен состав полимерной композиции, позволяющий создавать защитные покрытия и включающий в себя 100 мас. ч. пипериленистирольного олигомера, 5–20 мас.ч. 3-аминопропилтриэтоксисилана и 2–10 мас. ч. тетраизопропилтитаната.

Установлено, что повышение гидрофобности покрытия, получаемого на основе разработанного состава, достигается введением 3-аминопропилтриэтоксисилана, а введение тетраизопропилтитаната способствует существенному росту прочности и адгезионных показателей покрытия. Важными преимуществами разработанной в данной работе композиции являются технологическая легкость нанесения на поверхности с различными типом и формой, отверждение покрытия при комнатных температурах.

По итогам сравнения образцов полученного защитного покрытия с образцами на основе известной и сходной по составу полимерной композиции установлено, что полученное покрытие отличается повышенными показателями адгезии, гидрофобности, прочности и превосходит известное покрытие по прочности связи с металлическими поверхностями.

При сравнении образцов покрытия на основе разработанной композиции с покрытиями на основе известной и сходной по составу полимерной композиции установлено, что у разработанного защитного покрытия выше адгезионные, гидрофобные и прочностные характеристики, а также выше сцепление с рабочей поверхностью.

Разработанная полимерная композиция может быть использована для получения защитных покрытий на поверхности металлических элементов строительных конструкций, промышленного оборудования и трубопроводов для их защиты от влаги, агрессивных сред и механических повреждений.

### Список литературы

1. Лобанов М.Л., Кардонина Н.И., Россина Н.Г., Юровских А.С. Защитные покрытия: учеб. пособие. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. 200 с.

2. Воробьева А.А., Шахова В.Н., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г., Сысоев Э.П., Чухланов В.Ю. Получение облицовочной керамики с эффектом остекловывания на основе малопластичной глины и техногенного отхода Владимирской области // Стекло и керамика. 2018. № 2. С. 13–17.

3. Chandra D., Chauhan N.R. Surface protective coatings on Mg alloys – A review. *Materials Today: Proceedings*. 2021. Vol. 47. Part 13. P. 3819–3822.

4. Павлычева Е.А., Пикалов Е.С. Характеристика современных материалов для облицовки фасадов и цоколей зданий и сооружений // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2020. № 4. С. 55–61.

5. Elnaggar E.M., Elsokkary T.M., Shohide M.A., El-Sabbagh B.A., Abdel-Gawwad H.A. Surface protection of concrete by new protective coating. *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 220. P. 245–252.

6. Москвитин Г.В., Биргер Е.М., Поляков А.Н., Полякова Г.Н. Современные упрочняющие покрытия критических деталей механизмов и инструмента // Металлообработка. 2015. № 2. С. 22–27.

7. Торлова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Разработка энергоэффективной облицовочной керамики на основе местного сырья и стекольного боя // Экология промышленного производства. 2019. № 3. С. 22–26.

8. Dassekpo J.-B.M., Feng W., Li Y., Miao L., Dong Z., Ye J. Synthesis and characterization of alkali-activated loess and its application as protective coating. *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 282. Part. 122631.

9. Торлова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С. Технологии производства, свойства и области применения композиций на основе фенолформальдегидных смол // Научное обозрение. Технические науки. 2017. № 2. С. 96–114.

10. Рейбман А.И. Защитные лакокрасочные покрытия. 5-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1982. 320 с.

11. Lee H., Kim S., Kim W., Kang S.-Mo, Kim Y.H., Jang J., Han S.M., Bae B. Soo Highly transparent and resilient urethane-methacrylate siloxane composite for hard, yet stretchable protective coating. *Progress in Organic Coatings*. 2022. Vol. 162. Part. 106567.

12. Павлычева Е.А. Разработка защитного полимерного покрытия с высокими гидрофобными и адгезионными свойствами // Инженерный вестник Дона. 2020. № 5. С. 33.

13. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Модификация полиорганосилоксаном связующего на основе полиуретана // Пластические массы. 2013. № 9. С. 8–10.

14. Чухланов В.Ю., Усачева Ю.В., Селиванов О.Г., Ширкин Л.А. Новые лакокрасочные материалы на основе модифицированных пипериленистирольных связующих с использованием гальваношлама в качестве наполнителя // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. № 12. С. 52–55.

15. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Диэлектрические свойства герметизирующей композиции на основе эпокси-диановой смолы, модифицированной полиметилфенилсилоксаном, в сантиметровом СВЧ-радиодиапазоне // Клеи. Герметики. Технологии. 2015. № 3. С. 6–10.