

66

В.А. Войтович, к.т.н., заместитель
генерального директора
Нижегородского регионального
центра наноиндустрии

Фторполимерные лакокрасочные материалы ПРОТИВОКОРРОЗИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Об использовании фторполимеров для защиты от коррозии оборудования нефтегазовой отрасли наш журнал писал уже не раз, поскольку эти материалы можно считать для данной цели первыми среди лучших. Однако в опубликованных [1, 2] статьях приводятся примеры использования лишь объемных изделий из фторполимеров – лент, втулок, футеровок, уплотнителей. О лакокрасочных материалах (ЛКМ), пленкообразователем в которых был бы фторполимер, публикаций в журнале не было (за абсолютную достоверность автор не ручается). А только ЛКМ вследствие их технологических особенностей могут обеспечить наиболее широкоохватную защиту различных изделий практически любых габаритов и форм.

Фторполимеры (другие названия - фторопласты, фторлоны) – уникальные материалы. Во-первых, потому, что ничего похожего природа не создала (в ней нет полимеров, содержащих атомы фтора). Во-вторых, эти полимеры обладают удивительным сочетанием свойств, таких, как очень низкий коэффициент трения и исключительно высокая стойкость практически ко всем химическим веществам (причем в широчайшем температурном диапазоне, начиная чуть-ли не от абсолютного нуля и вплоть до нескольких сотен градусов), таких, как физиологическая и биологическая безвредность, очень низкая поверхностная активность, почти абсолютная гидрофобность, самая низкая среди твердых тел диэлектрическая проницаемость. Такое сочетание свойств обусловило этим полимерам (а первый из них – политетрафторэтилен – был открыт в 1938 году американским химиком Р.Д. Планкеттом) широкий спектр применения в основном в виде объемных деталей для радиоэлектроники, узлов трения, лент, труб, емкостей, уплотнителей.

В 1954 г. французский инженер Марк Грегор предложил наносить фторлоновое покрытие на днище сковороды, ради придания противопригарных свойств. Это бытовое изделие, получившее широчайшее применение, наверное, стало первым примером использования фторполимеров в виде покрытий (ПК).

Формируются такие ПК из водной суспензии полимера, которая может рассматриваться как лакокрасочный материал. Технология их формирования достаточно сложна, для защиты оборудования в нефтегазовой отрасли вряд ли приемлема, поэтому в настоящем обзоре она рассматриваться не будет. В нем будут рассмотрены только такие ЛКМ, из которых ПК может формироваться на воздухе при обычной или слегка повышенной температуре, т.е. такие, которые по технологии превращения в ПК подобны обычным многотоннажным, например, алкидным.

Насколько может судить автор, подобных обзоров пока еще в российской периодике не было. Однако, автор отнюдь не претендует на то, что предлагаемый обзор полный. Без сомнения, что-то в нем упущено, тем более, что это направление в лакокрасочной отрасли в настоящее время развивается весьма интенсивно.

Перед описанием конкретных фторполимерных ЛКМ следует подчеркнуть, что эти материалы наряду с фторлоном должны содержать по крайней мере еще один компонент, обеспечивающий повышение адгезионной прочности, а также механических свойств покрытия. Чаще всего таким компонентом являются эпоксидные или уретановые олигомеры, нередко – поверхностно-активные вещества.

Следует также отметить, что в качестве фторлонов в этих ЛКМ используется не фторопласт-4, а фторорганические сополимеры, обладающие большей растворимостью в органических растворителях. Наряду с ними нередко используются и фторсополимеры с реакционноспособными функциональными группами.

Пожалуй, наибольший вклад в становление российских фторполимерных ЛКМ в последние годы вносит ООО «НПФ «Фьюэлэ», г. Санкт-Петербург. Оно разработало и производит в настоящее время несколько таких материалов под брендом «ФЛК», по общим ТУ 2412-002-39495549-2002.

Большая часть их являются композициями, содержащими фторполимер и эпоксидный олигомер, вводимый ради придания покрытиям достаточно высокой адгезионной прочности. Коль скоро в них есть эпоксидный олигомер, то для его отверждения при комнатной температуре нужен отвердитель. Следовательно, эти ЛКМ двухупаковочные, и названия у них – фторэпоксидные. Рассмотрим их.

«ФТОРЭПОКСИДНОЕ ЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ ФЛК-2».

Прежде всего, отметим, что в данном случае разработчик небрежно отнесся к названию, поскольку в исходном состоянии этот материал жидкий, и его надо было бы назвать «фторэпоксидной эмалью ФЛК-2». К сожалению, такая небрежность, в настоящее время, молодыми изготовителями ЛКМ допускается довольно часто. Они, по-видимому, забыли о ГОСТе 9825-73 «Материалы лакокрасочные. Классификация и обозначения».

ФЛК-2 предназначен для долговременной антикоррозионной защиты технологиче-

ского оборудования в химической, нефтехимической, газо-нефтедобывающей промышленности, изготовленного из углеродистой стали, железобетона, некоторых цветных металлов и сплавов. Наряду с этим ее можно использовать для окрашивания оборудования, имеющего контакт с питьевой водой, спиртом, вино-водочными жидкостями, пивом.

Еще одним выдающимся свойством ПК из этой эмали является их устойчивость к радиоактивному облучению при дозах $1,2 \cdot 10^6$ Гр и легкая дезактивируемость до фона штатными растворами.

Защитные ПК из эмали ФЛК-2 успешно прошли испытания в гальваническом производстве в электролитах меднения, никелирования, хромирования.

ПК из этой эмали относятся в соответствии с ГОСТ 12,1. 044-99 к труднотермостойким материалам с умеренной (группа Д2) дымообразующей способностью.

Эмаль ФЛК-2 может быть нанесена на защищаемое изделие кистью, валиком, безвоздушным распылением. Поверхность должна быть очищена соответствующим образом, желательно загрунтовать ее грунтовкой ЭП-0199.

ПК из эмали ФЛК-2 может сформироваться при обычной температуре, но все же для достижения потенциальных свойств ее желательно прогреть в течение нескольких часов при температуре 50-70°C. [3]

«ФТОРЭПОКСИДНОЕ ЗАЩИТНОЕ ПОКРЫТИЕ ФЛК-3».

По большинству показателей свойств ПК из этой эмали подобны ПК из эмали ФЛК-2, но несколько уступают ей по прочности при растяжении, адгезионной прочности, температурному интервалу эксплуатации. Зато может отверждаться при более низкой температуре.



• Обеспечение объектов газоснабжения соединительными деталями, цокольными вводами, запорной арматурой



• Оказание услуг по антикоррозионной изоляции стальных труб двух- и трехслойным полиэтиленовым покрытием

140054, Московская обл., г. Котельники,
Дзержинское шоссе, д. 4
e-mail: kondrashova.ppk@ariel.ru
nelly.ppk@ariel.ru
www.arielpolimer.ru



**Ариэль
Полимер**

Тел./Факс: +7 (495) 777-13-88

• Поставка стальных труб диаметром от 32 до 530 мм с антикоррозионным двух- и трехслойным полиэтиленовым покрытием, а также футляров в изоляции ВУС (из б/у труб) для проколов

фторполимеры

«ФТОРЭПОКСИДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ ФЛК-5».

Предлагается для использования в качестве шпатлевки для заделки дефектов на стальных и бетонных поверхностях, предназначенных под окрашивание, а также в качестве клея, в том числе для фторопласта-4.

Прочность клеевого шва фторопласт-4 не менее 2МПа.

«ФТОРЭПОКСИДНЫЙ ЛАК ФЛК-ПА».

В отличие от ранее описанных ЛКМ группы ФЛК этот материал одноупаковочный. Предназначен для защиты от воздействия агрессивной атмосферы изделий из стали, алюминия, меди, бронзы, латуни, бетона, мрамора, древесины.

ПК из этого лака проявляет высокую адгезию даже к полированной поверхности металлов и радиационную стойкость. Лак рекомендован также для защиты памятников архитектуры.

В качестве растворителя в лаке используется ацетон.

Лак наносят кистью, пневмо- и безвоздушным распылением в 2-5 слоев в зависимости от назначения. Выдержка между нанесением слоев при температуре не ниже плюс 15⁰С не более 3 часов.

Для повышения твердости ПК и его стойкости к истиранию рекомендуется через сутки после нанесения последнего слоя выдержать окрашенное изделие при температуре 30-40⁰С не менее 8 часов.

«ФТОРЭПОКСИДНЫЙ ЛАК ФЛК-ПАСп».

Отличается от ФЛК-ПА тем, что содержит пигмент. (Опять-таки небрежность в названии: этот материал в соответствии с ГОСТ 9825-73 «Материалы лакокрасочные. Классификация и обозначения.» надо было бы назвать эмалью.)

По всем основным показателям свойств ПК из этого материала аналогично таковому из лака ФЛК-ПА, но толщина однослойного покрытия больше (10 мкм вместо 5 мкм).

Отметим также, что ООО «НПФ Фьюэлэн», пожалуй, единственное в России, которое производит фторолигомерный спирт марки ФЛК-1, предназначенный в качестве добавки при синтезе уретановых олигомеров с целью повышения агрессивности и абразивостойкости, снижения коэффициента трения, повышения срока службы изделий из полиуретанов в жестких условиях эксплуатации.

Это не горючая, не взрывоопасная, не токсичная высококипящая жидкость, не растворимая ни в воде, ни в обычных органических растворителях, но хорошо растворимая в хладагонах.

Холдинговая компания «Пигмент» (г. Санкт-Петербург) разработала [4] и производит фторуретановую эмаль «ВИНИФТОР», ТУ 2313-152-0-05034239-2001, предназначенную для окрашивания стальных, бетонных, пластмассовых изделий, подвергающихся воздействию газообразных агрессивных сред, а также кислот, щелочей, бензина.

ПК из нее обладает пониженной горючестью, износостойкостью, высокими диэлектрическими свойствами, хорошо отмывается от загрязнений.

Эмаль предназначена для нанесения по крайней мере в два слоя. Для снижения стоимости ПК эмаль может быть нанесена по грунтовкам «ЭПОКУР», ЭП-0325, ЭП-0263С, ВЛ-05, ВЛ-023.

«ЭМАЛЬ СПЕЦИАЛЬНАЯ ФТОРОПЛАСТОВАЯ», ТУ 2313-018-07507802-98.

Представляет собой раствор низкомолекулярного лакового фторопласта в смеси органических растворителей, наполненных алюминиевой пудрой. Предназначена для защиты изделий из углеродистой стали, цветных металлов и сплавов. Производителем – ФГУП «Пермский завод им. С.М. Кирова».

Группа компаний «СТРИМ» (г. Москва), разработала фторопластовую эмаль «ПОЛАК ФП-37 (ФТОРЛОН)». Представляет собой композицию на основе органорастворимого фторсополимера ФП-37, содержащую промотор адгезии. ПК из нее обладает высокой хемостойкостью. Не требует термообработки [5].

В Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева ищутся модификаторы, которые способны повышать адгезионную прочность ПК, образуемых растворами фторлоновых сополимеров Ф-32Л и Ф-42Л. Такие свойства обнаружены [6] у полифункциональных силанов, в молекулах которых присутствуют этоксильные и аминоксильные группы. Примером таких силанов являются вещества, товарные марки которых АГМ-3, АГМ-9, АСОТ-2.

Как известно, в настоящее время ради повышения экологичности и пожарной безопасности лакокрасочная промышленность постепенно переходит на производство водно-дисперсионных ЛКМ.

ООО НПФ «ИНМА», (г. Санкт-Петербург) путем взаимодействия фторсодержащего спирта с диизоцианатом, например, толуиленидиизоцианатом или изофорондиизоцианатом получила фторполимер, способный диспергироваться в воде, а на его основе разработана двухупаковочная водно-

дисперсионная эмаль, покрытия из которой по защитным свойствам аналогичны образуемому эмалью «ВИНИФТОР».

Эмаль рекомендуется наносить на поверхности, загрунтованные грунто-эмалью «АГРОКОР» [7].

В Московском государственном университете прикладной биотехнологии разработан [6] модификатор-структурообразователь А-2, который предназначен для той же цели. Это вещество, наряду с повышением адгезионной прочности, способствует формированию в покрытии послойной гетероструктуры, прочность которой выше, чем у гомогенной.

Л.И. Сухарева с сотрудниками проводит [6] исследования, направленные на создание ЛКМ на основе водных дисперсий эпоксифенольнофторопластовых смесей. Установлено, что адгезионная прочность ПК на таких ЛКМ может быть повышена акрилатными модификаторами-структурообразователями, которые адсорбируются на границе с подложкой.

К фторполимерным ЛКМ следует отнести и такие, в которых фторполимеры находятся в виде порошковых наполнителей.

Одним из таких наполнителей является фторпластовый порошок, название которого «ФЛУРАЛИТ», разработанный в ООО «Флуралит-синтез». Он образован гранулами диаметром 100-900 нм преимущественно аморфной структуры. Наряду с введением в ЛКМ «Флуралит» рекомендуется как добавка в масла и смазки для снижения коэффициента трения, повышения износо-, термо- и коррозионной стойкости узлов трения [8].

Оригинальным порошкообразным материалом, который можно отнести к фторполимерам, является фторуглерод, химический состав которого отображается формулой (CF_x)_n. Этот материал получают фторированием сажи.

Для ЛКМ наиболее пригодны порошки марок ФУП-С/10, ФУП-С/28, ФУП-С/65. Числа в обозначении марок обозначают массовую долю фтора в соответствующих материалах.

Фторированные сажи обладают заметной электропроводностью, которое они придают ЛКМ и ПК из них. За счет этого эффекта можно формировать антиэлектростатические ПК.

По мере повышения доли фтора цвет этих порошков изменяется от черного к белому.

Установлено, что фторированные сажи способны повышать и механические свойства ЛКП [9].

Изготавливает фторированные сажи ГУП «Научно-исследовательский и проектно-технологический институт электроугольных изделий» (г. Электроугли, Московской области).

Необычное направление использования фторопластовых порошков в лакокрасочной технологии развивается под руководством академика РАН В.М. Бузника. Оно заключается в использовании фторопластовых порошков для втирания в поверхность лакокрасочного покрытия. За счет этой операции самые дешевые ПК могут приобретать свойства дорогих фторлоновых. Это установлено, например, для покрытий, образованных эмалями ПФ-115, МЛ-197.

В настоящее время фторопластовым порошком, наиболее пригодным для этой цели является «ФОРУМ», получаемый термогазодинамическим способом из фторопласта-4 и даже из отходов этого полимера, образующихся при механической обработке заготовок из него.

Можно вводить «ФОРУМ» и в объем ЛКМ, но в этом случае расход порошка будет в 5-10 раз выше [10].

По инициативе академика В.М. Бузника в России создан консорциум «Фторполимерные материалы и нанотехнологии» (www.conftror.ru), являющийся простым товариществом, объединяющим академические и отраслевые исследовательские институты, предприятия, производящие фторполимеры. Сочетание возможностей участников консорциума уже позволило создать оригинальные нанотехнологии синтеза фторполимеров, в том числе и таких, на основе которых можно получать ЛКМ, образующие ПК наноразмерной толщины.

По-видимому, такие ЛКМ и будут преимущественно разрабатываться в этом консорциуме, поскольку ПК, образуемые ими, будут более дешевы, а свойства их, по замыслу не должны уступать покрытиям традиционной толщины.

Доказательством такой возможности могут служить ПК, образуемые фторсодержащими поверхностно-активными веществами, уже давно известными под названием эпиламы.

Их молекулы построены олигомерным фторуглеродным (гидрофобным) радикалом и полярной гидрофильной группой. Благодаря этому происходит ориентированная сорбция: на гидрофильных поверхностях фторуглеродным радикалом наружу. Таким образом, из радикалов формируется часток, создающий подобие фторлонового покрытия. Толщина его всего 2-20 нм.

У таких покрытий перед выше описанными есть ряд существенных отличий, например, они проявляют исключительно высокую износостойкость. Это по-

зволило использовать их для повышения износостойкости режущего инструмента, прессформ, узлов трения, для придания гидрофобности гидрофильным материалам, повышения коррозионной стойкости.

В настоящее время эпиламы – доступные вещества. В Санкт-Петербурге их изготавливает Государственный институт прикладной химии под фирменным названием «ЭФРЕНЬ», в Москве – Научно-исследовательский институт химической технологии под названием «ФОЛЕЛКСЫ», ЗАО «Автоконинвест» (тоже в Москве) под названием «АВТОКОНЫ», ОАО «НИИ часовой промышленности» (Москва) – под названием «ЗАЩИТНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЛЕНКИ», на «Заводе оргсинтез Ока» (г. Дзержинск Нижегородской области) под названием «АСОЛЬ F», «КОМПОЗИЦИЯ ПФПЭК», «ПОЛИЗАМЫ».

Однако, несмотря на такое количество заводов-изготовителей, способных обеспечить фактически любую потребность в эпиламах, запросы отечественной промышленности в них невелики, недостаточны для загрузки мощностей даже одного завода. И это вызывает удивление.

Список литературы

1. Фторполимеры – лучшие материалы для химической защиты оборудования нефтегазовой промышленности // Территория нефтегаз. 2007. №11. С. 26.
2. Виллемсон А.Л., Логинов Б.А. Фторполимерные материалы, как средство повышения эффективности нефтегазовой отрасли // Территория нефтегаз. Коррозия. 2010. №1(15), с.14-17.
3. <http://www.fuelec.ru>
4. Дринберг С.А. Наконец-то универсальное покрытие // Специальная техника. 2002. №5, с.19-20.
5. www.strim.ru
6. Сухарева Л.А., Комаров В.В., Бакирова Е.В. Фторлоновые покрытия: основные свойства и способы модификации // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. №5, с.39-41.
7. Бабкин О.Э., Бабкина Л.А., Айкашева О.С. Водоразбавляемые фторуретановые покрытия // Промышленная краска. 2009. №6, с.8-10.
8. www.fluralit.ru
9. Полякова Н.В., Фторированные наполнители // Контакты. 2002. №12, с.3.
10. Цветников А.К., Калачева Т.А., Бузник В.М. Влияние ультрадисперсного политетрафторэтилена на химическую стойкость лакокрасочных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2001. №1, с.20-21
11. Бузник В.М. Фторполимеры обретают новые возможности // Индустрия. Инженерная газета. 2008. №41, с.1

prodecor
Protective & Decorative Coatings



КОМПЛЕКС АНТИКОРРОЗИОННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для надежной и долговечной антикоррозионной защиты промышленных объектов нефтегазовой отрасли

150002 Ярославль,
ул. Б. Фёдоровская, 96

Управление продаж:
тел.: (4852) 492-940, 492-735

Техническое сопровождение:
тел.: (4852) 49-13-62, 49-13-63
факс: (4852) 45-19-98, 45-07-20,
45-11-61

E-mail: info@ruskraski.ru



РУССКИЕ КРАСКИ®

www.prodecor-rk.ru
www.ruskraski.ru
www.ruscoat.com