

УДК 678.026

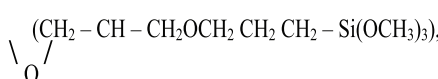
А.П. Ларьков, генеральный директор ООО «КОРТЕКОР ГРУПП»

ПОКРЫТИЕ УСИЛЕННОГО ТИПА «КОРТЕКОР 867», МОДИФИЦИРОВАННОЕ ЭПОКСИСИЛАНОВЫМ ОЛИГОМЕРОМ «СИЛАН СОАТ OSiL MP200»*

Изучено влияние различных концентраций добавок эпоксисиланового олигомера «Силан Coat OSiL MP200» к полиуретановому покрытию усиленного типа «Кортекор 867» на его адгезию, влагопоглощение, защитные свойства. Установлено, что модифицирование полиуретанового покрытия 1,0÷1,5% «Силан Coat OSiL MP200» существенно увеличивает адгезионную прочность покрытия к стали, в несколько раз снижает влагопоглощение покрытия, значительно повышает коррозионную стойкость «Кортекор 867». «Силан Coat OSiL MP200» целесообразно использовать в практике противокоррозионной защиты полиуретановыми, эпоксидными, акриловыми и др. покрытиями в качестве модифицирующей добавки.

Ранее [1, 2] сообщалось о высоких защитных свойствах полиуретанового покрытия усиленного типа «Кортекор 867», высоких физико-технических характеристиках и защитных свойствах, соответствующих требованиям нормативно-технических документов: ГОСТ Р 51164-98 «Трубопроводы стальные. Общие требования к защите от коррозии и техническим требованиям ОАО «Транснефть» ОТТ-25.220.01-КТН-215-10 «Магистральный трубопроводный транспорт нефти и нефтепродуктов...». В последнее время появилось много работ, особенно в зарубежной печати, о модификации полимерных покрытий функционализированными органосилоксанами, которые могут существенно улучшать физико-химические характеристики традиционных покрытий (эпоксидных, полиуретановых, полимочевинных, полиэфирных и т.п.), значительно улучшать защитные свойства покрытий. Органосилоксаны давно известны в качестве добавок к эпоксидным и полиуретановым лакокрасочным по-

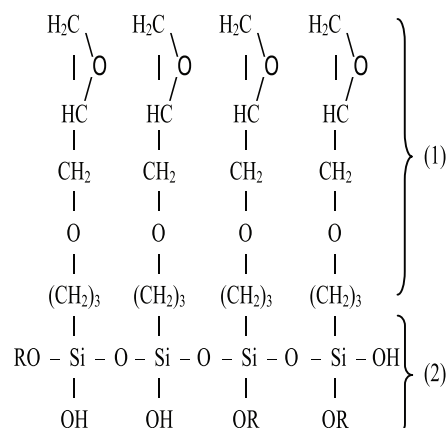
крытиям в качестве ускоряющих и усиливающих адгезию, формирующих более плотную полимерную сетку с высокой плотностью элементарных ячеек [3, 4]. Фирмой Momentiv performance materials в последнее время разработаны эпоксисилановые олигомеры для защитных покрытий под торговым названием «Силан Coat OSiL MP200». Основой эпоксисиланового олигомера является продукт «Силан Silquest A-187», представляющий собой γ-глицидооксипропилтриметоксисилан



который подвергнут контролируемому гидролизу и конденсации по силоксановой группе. Олигомер синтезирован таким образом, чтобы поддерживать на необходимом уровне концентрацию алкокси-компоненты и сохранить высокую реакционную способность эпоксигрупп [5]. При наличии свободного силоксана и органофункциональной группы олигомер активно участвует

в реакциях присоединения к другим компонентам (например, полиолам, образуя полиуретановую сетчатую структуру), присоединяется к другим силанольным группам, взаимодействует с полимерными функциональными группами через собственные эпоксигруппы.

Общая структура эпоксисилановых олигомеров (и в частности MP200) показана ниже.



* Эпоксисилановый олигомер «Силан Coat OSiL MP200» был предоставлен для испытаний компанией Momentiv performance materials Inc. Автор благодарит представителя компании М. Кочурихину за предоставленные образцы.

Таблица 1. Влияние различных концентраций «Силан Coat OSil MP200» на адгезионную прочность покрытия усиленного типа «Кортекор 867»; толщина покрытия 1,2 мм

Концентрация добавки, %	В исходном состоянии		После выдержки в климатических камерах по режиму УХЛ2 в течение 160 суток	
	Прочность на отрыв, МПа	Характер отрыва, внешний вид стальной поверхности	Прочность на отрыв, МПа	Характер отрыва, внешний вид стальной поверхности
Без добавки	8,5	Адгезионный. Поверхность стали без следов коррозии	8,0	Адгезионный; коррозия под покрытием отсутствует. Сталь в кольцевой канавке интенсивно прокорродировала
0,5	9,0	Адгезионный по стали. Поверхность металла без следов коррозии	8,8	Адгезионный; коррозия под покрытием отсутствует. Сталь в кольцевой канавке интенсивно прокорродировала
1,0	9,8	-//-	9,5	Адгезионно-когезионный. Коррозия под покрытием отсутствует; сталь в кольцевой канавке интенсивно прокорродировала
1,5	10,2	-//-	10,0	-//-
2,0	10,3	-//-	10,2	-//-

1 – глицидооксипропил; 2 – частично гидролизованная и полимеризованная триметоксисилановая группа - Si(OR₃)₃, где R=CH₃.

По данным [5], продукт MP200 имеет высокую плотность эпоксидов на единицу материала, что увеличивает потенциальную эффективность смешивания и увеличивает плотность эпоксисилановых олигомеров в таких процессах, как соединение с гидроксил-, карбоксил- или амино-группами. Это свойство сокращает также время отверждения полимерного покрытия.

Было исследовано введение различных концентраций продукта MP200 в покрытие «Кортекор 867». Двухкомпонентный «Кортекор 867» состоит из компонента А (полиол) и компонента Б (полиизоцианат). MP200 вводили в компонент А в концентрации 0,5; 1,0; 1,5; 2,0% масс. Полученные свободные пленки и покрытия на стали Ст20 отверждали при комнатной температуре в течение 24 часов. Для адгезионных испытаний готовили покрытия на образцах стали 100 x 50 x 4 мм путем налива покрытия на заранее подготовленную поверхность с последующим раскатыванием стеклянной палочкой до толщины 1,2 мм. После отверждения покрытия, перед установкой на испытания в камеру влаги, на покрытии делали кольцевой надрез до металла шириной 3 мм, а на получившийся

круг покрытия 20 мм приклеивали «грибок» для оценки адгезионной прочности методом отрыва по ISO 4623. Отрыв «грибка» до и после испытаний осуществляли на приборе Elcometer 496. Подготовка поверхности перед нанесением покрытия заключалась в механической шлифовке до Ra=0,63 мкм, обезжиривании горячим содовым раствором, промывке горячей, затем холодной водопроводной водой, дистиллятом, сушке и выдержке в эксикаторе с плавным CaCl₂ сутки.

Коррозионные испытания проводили на пластинах с покрытием толщиной 1,2 мм с кольцевым надрезом до металла и без надреза. Образцы помещали в климатическую камеру и испытывали по режиму 13 ГОСТ9.401-91, имитирующему умеренно-холодный климат России (УХЛ2). Испытания проводили в камере MINIZABZERO MC-81 с периодическим осмотром образцов через 1, 5, 10, 20, 30, 60 суток (циклов).

Влагопоглощаемость свободных полиуретановых пленок определяли весовым методом в соответствии с ГОСТ 21513-76 (метод 2) при выдержке в эксикаторе при t = 20±2 °С и относительной влажности 95±2%. Взвешивание образцов пленок проводили через 1, 3, 5, 10, 20, 30, 60 суток.

Влагопоглощаемость рассчитывали по формуле:

$$W_{вл} = \frac{m_1 - m_0}{m_1} 100\%,$$

где m₁ и m₀ – масса пленки, г, после выдержки в эксикаторе и до испытаний соответственно.

В таблицах 1 и 2 приведены результаты исследований. Как видно из данных таблицы 1, увеличение концентрации «Силан Coat OSil MP200» в покрытии «Кортекор 867» приводит к увеличению адгезионной прочности с 8,5 МПа (без добавки) до 10,3 МПа (2,0% добавки).

По нашему мнению, это связано с двумя аспектами действия силана: 1) как сшивающего агента и 2) как модификатора поверхности. В качестве сшивающего агента «Силан Coat OSil MP200», взаимодействуя с полиолами через силанольные группы, создает большую плотность и густоту полимерной сетки.

Не исключено создание более плотной полимерной сетки за счет раскрытия эпоксидных групп и взаимодействия их с силанольными фрагментами. Это приводит к созданию плотного, малопроницаемого для компонентов агрессивной среды покрытия и, косвенно, к сохранению высокой адгезионной прочности модифицированного полимера с металлом.

Увеличение адгезии к поверхности стали осуществляется за

Таблица 2. Влагопоглощение свободных пленок полиуретанового покрытия типа «Кортеккор 867», толщиной 1,2 мм, с добавками «Силан Coat OSil MP200» различных концентраций в эксикаторе при $\varphi = 95 \pm 2\%$ и $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ (метод 2 ГОСТ 21513-76)

Концентрация добавки, %	Влагопоглощение W, %, после испытаний в эксикаторе в течение:						
	1 сут.	3 сут.	5 сут.	10 сут.	20 сут.	30 сут.	60 сут.
Без добавки	0,88	2,25	2,21	1,97	1,95	1,96	1,95
0,5	0,81	1,93	1,95	1,22	1,11	1,09	1,05
1,0	0,55	0,73	0,80	0,80	0,71	0,65	0,65
1,5	0,33	0,45	0,51	0,42	0,39	0,38	0,37
2,0	0,35	0,47	0,47	0,43	0,37	0,35	0,37

счет ее модификации путем последовательного гидролиза силановых групп – $(\text{OSiH}_3)_3$ с последующей конденсацией силанолов и образованием силоксанов $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, образующих прочные связи с металлом.

Это подтверждается данными испытаний образцов с покрытием, с кольцевым надрезом до стали (табл. 1). Несмотря на интенсивную коррозию стали в кольцевом зазоре, адгезионная прочность покрытия с добавкой «Силан Coat OSil MP200» практически не изменяется после 60 сут. испытаний по режиму УХЛ2. Характер отрыва при концентрации добавки 0,5% – адгезионный; с увеличением концентрации – адгезионно-когезионный, т.е. адгезионная прочность с добавкой 1,0–2,0% «Силан Coat OSil MP200» существенно увеличивается. В таблице 2 приведены результаты определения влагопоглощения свободных пленок «Кортеккор 867» без добавок и с добавками «Силан Coat OSil MP200». Видно, что влагопоглощение свободных пленок без добавки возрастает в течение первых 3 суток до максимального значения 2,25%, а затем уменьшается до 1,95% (60 суток испытаний). Значения влагопоглощения с добавками «Силан Coat OSil MP200» при всех концентрациях существенно ниже, чем в контрольных образцах, – в 2–5 раз (для 60 сут. испытаний).

Начальное увеличение влагопоглощения в первые 1–3 сут. связано с интенсивным проникновением влаги в поры и дефекты покрытия, затем количество влаги в пленке покрытия стабилизируется и далее уменьшается до минимума, вследствие закрытия пор и дефектов. Стабильные значения влагопоглощения проявляются на 5-е сутки испытаний и далее практически не изменяются до окончания испытаний (60 суток). Минимальные значения влагопоглощения $W = 0,37\%$ наблюдаются при концентрации «Силан Coat OSil MP200» 1,5%; это весьма малые значения, свидетельствующие о высокой сплошности и малой пористости пленок «Кортеккор 867».

Периодические осмотры образцов с покрытием «Кортеккор 867», модифицированным эпоксидным олигомером, показали, что покрытие сохранило свой цвет, на нем отсутствовали трещины, отслаивание покрытия по краям, следы коррозии основного металла под покрытием. К настоящему времени покрытие выдержало 85 суток (циклов) испытаний по режиму УХЛ2; испытания продолжаются.

Таким образом, модифицирование покрытия «Кортеккор 867» эпокси-силановым олигомером «Силан Coat OSil MP200» в концентрации 1,0–1,5% приводит к увеличению адгезии покрытия, существенно уменьшает

его влагопоглощение; сохраняет высокие защитные свойства.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние добавок эпокси-силанового олигомера «Силан Coat OSil MP200» на адгезию, влагопоглощение и защитные свойства полиуретанового покрытия усиленного типа «Кортеккор 867».
2. Показано, что введение в покрытие «Кортеккор 867» 1,0–1,5% эпокси-силанового олигомера «Силан Coat OSil MP200» увеличивает его адгезионную прочность после 60 суточных испытаний по режиму УХЛ2, в 3–5 раз снижает влагопоглощение, повышает защитные свойства покрытия.
3. Эпоксилоксановый олигомер «Силан Coat OSil MP200» можно рекомендовать в качестве модифицирующей добавки в полиуретановые, эпоксидные, акриловые и др. виды покрытий.



ООО «КОРТЕКОР ГРУПП»
301650, Тульская обл.,
г. Новомосковск, ул. Мира, д. 3
Тел./факс: +7 (48762) 715-84,
+7 (910) 945-73-60
e-mail: larkov@cor-tech.ru
www.kortekor.ru

Литература:

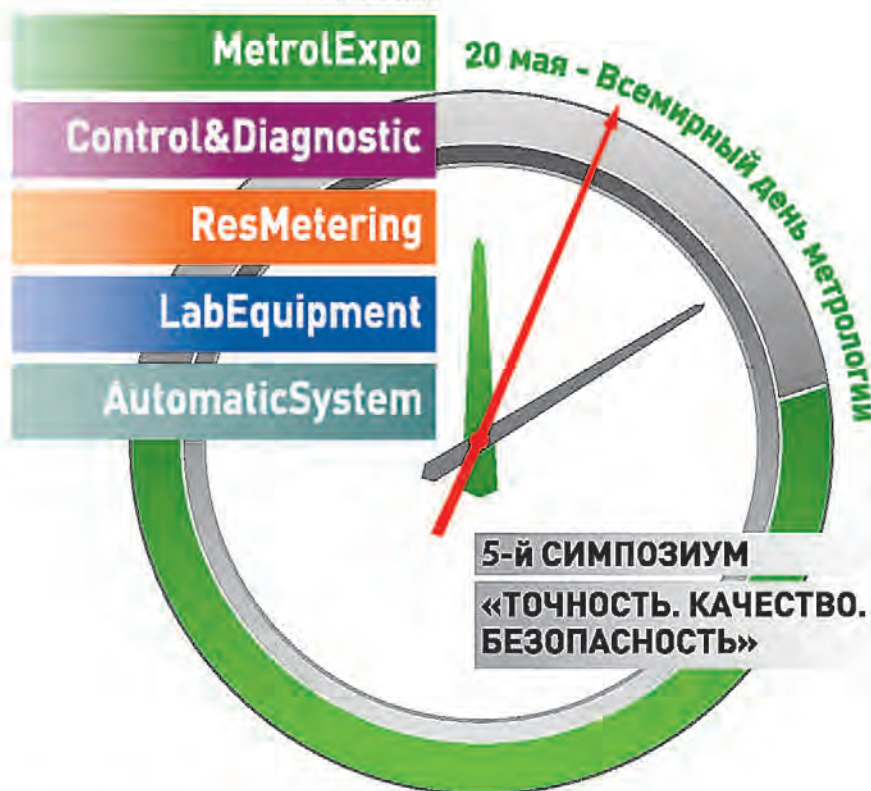
1. Ларьков А.П. Защитные свойства толстослойных покрытий «Кортеккор» для запорной арматуры, эксплуатирующейся в условиях Крайнего Севера // Практика противокоррозионной защиты. – 2011. – № 2 (60). – С. 28–35.
2. Ларьков А.П. Толстослойное защитное покрытие «Кортеккор» для запорной арматуры и фасонных соединительных деталей магистральных нефтегазопроводов // Территория «НЕФТЕГАЗ». – 2012. – № 4 (20). – С. 45–49.
3. Plueddeman E. Silane Coupling agents. – N.Y.: Plenum Press, 1991.
4. Hurtze P., Calle L. Electrochemical properties and corrosion protection of organosilane. – Electrochim. Acta, 51 (2006), 1761–1766.
5. Christopher M. Byrn, Arun N. Kumar, Lejeune A. Epoxysilane thermoplastic Coating «Coat OSil MP200» // Проспект «Momentive Performance Materials Inc», 2012.

9-й МОСКОВСКИЙ МЕЖДУНАРОДНЫЙ ФОРУМ ТОЧНЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ - ОСНОВА КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ

21-23 мая '2013

Москва Павильон
ВВЦ №57

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЕ
ВЫСТАВКИ



ОРГАНИЗАТОР

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии

СОДЕЙСТВИЕ

Аппарат Правительства Российской Федерации

МЕЖДУНАРОДНЫЕ ПАРТНЕРЫ

The International Bureau of Weight and Measures (BIPM)
International Organization of Legal Metrology (OIML)
The International Committee for Non-Destructive Testing (ICNDT)

С УЧАСТИЕМ

Минпромторг России
Минэнерго России
Минздравсоцразвития России
Минобрнауки России
Минобороны России
МВД России
Ростехнадзор
Роскосмос
Фонд «Сколково»
ГК «Росатом»
ОАО «РОСНАНО»
ОАО «РЖД»

ЭКСПЕРТНАЯ КОМИССИЯ

ФБУ «Ростест-Москва»

УСТРОИТЕЛЬ И ВЫСТАВОЧНЫЙ ОПЕРАТОР

Компания «Вэстстрой Экспо»

ПРОГРАММА ФОРУМА

9-ая Международная выставка средств измерений, испытательного оборудования и метрологического обеспечения «METROLEXPO-2013»
2-ая Специализированная выставка средств неразрушающего контроля, технической диагностики, КИП и А «CONTROL&DIAGNOSTIC-2013»
2-ая специализированная выставка коммерческого и технологического учета энергоресурсов «RESMETERING-2013»
Специализированная выставка лабораторного оборудования «LABEQUIPMENT-2013»
Специализированная выставка автоматизированных систем управления технологическими процессами «AUTOMATICSYSTEM-2013»
5-й Московский Международный симпозиум «ТОЧНОСТЬ. КАЧЕСТВО. БЕЗОПАСНОСТЬ»
Всероссийская выставочно-конкурсная программа «ЗА ЕДИНСТВО ИЗМЕРЕНИЙ»

ОСНОВНЫЕ СЕКЦИИ СИМПОЗИУМА

Перспективные направления развития приборостроения
Точные измерения – основа энергоэффективности и ресурсосбережения
Сверхточные измерения – основа развития нанотехнологий
Создание центра стандартизации инновационной продукции
Точные измерения – основа надежности и безопасности в электроэнергетике, нефтегазовой отрасли и атомной индустрии
Точные измерения – основа надежности, безопасности и комфорта в транспортной отрасли
Мониторинг окружающей среды и экологический контроль опасных промышленных объектов
Точные измерения – основа достоверности аналитической химии
Точные измерения – основа качества и безопасности медицинского оборудования
Точные измерения – ключевой компонент безопасности АСУТП

ДИРЕКЦИЯ ФОРУМА

129223, Москва, а/я 35, ул. Сельскохозяйственная д. 35, стр. 182
Тел./Факс: +7 (495) 937-40-23 (многоканальный)

www.metrol.expoprom.ru
E-mail: metrol@expoprom.ru