

Жидкие эбонитовые композиции и покрытия на их основе

О.Л. Фиговский

Аннотация:

Описаны составы и их свойства для защитных покрытий на основе жидкого эбонита и водной дисперсии ЖЭК. Экспериментальные данные различных испытаний подтверждают их высокую эффективность в защите от коррозии.

Ключевые слова:

защита от коррозии, жидкие эбонитовые смеси, олигобутадиен, водная дисперсия ЖЭК.

Жидкие эбонитовые композиции (ЖЭК) предназначены для противокоррозионной защиты оборудования, работающего в химически агрессивных средах в тех случаях, когда гуммирование методом обкладки листовыми резиновыми и эбонитовыми смесями технологически затруднено или вообще не может быть использовано. Особенно эффективно применение ЖЭК в технологии защиты сложно профильного и перфорированного оборудования, например, роторов фильтрующих центрифуг, рабочих колес насосов и вентиляторов, корпусов запорной арматуры, труб малых диаметров и тому подобных изделий (рис. 1).

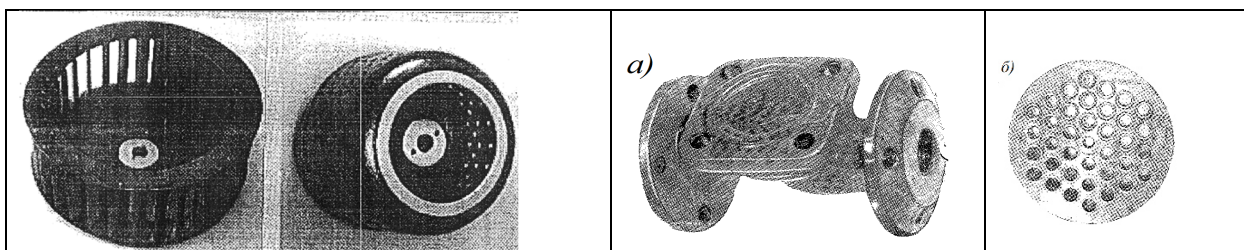
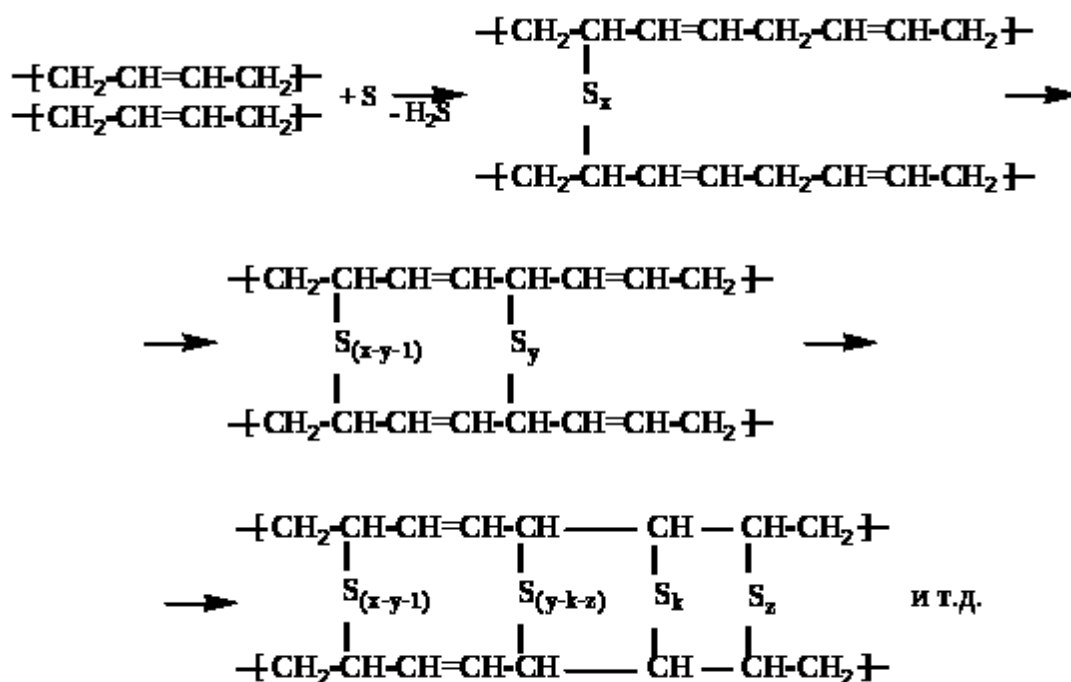


Рис. 1 – Примеры элементов оборудования, гуммированного ЖЭК

Получение эбонитовых покрытий из ЖЭК основано на химическом взаимодействии (вулканизации) высоко непредельных диеновых олигомеров с серой (23-33% масс.) и ускорителями при температуре 130-150°C: повышение температуры выше 150°C ускоряет процесс вулканизации, однако может привести к вздутию и пористости покрытия.



В качестве структурообразующих наполнителей ЖЭК традиционно используют технический углерод различных марок, а также каолин и аэросил. Вязкость наполненных композиций возрастает на 1-3 десятичных порядка по сравнению с вязкостью связующего олигобутадиена.

Основными достоинствами ЖЭК являются:

- Отсутствие в составе композиций органических растворителей, что обеспечивает пожаро- и взрыво – безопасность, а также повышает экологические характеристики гуммировочных работ;
- Длительный, а для некоторых композиций неограниченный срок хранения композиций без их подвулканизации;
- Возможность нанесения на защищаемые поверхности простыми и доступными методами, применяемые в технологии лакокрасочных покрытий (кистью, окрасочным валиком, распылением).

К числу достоинств ЖЭК следует также отнести возможность проведения вулканизации нанесенных слоев покрытия без применения вулканизации в котлах под давлением водяного пара. Вулканизацию покрытий из ЖЭК можно проводить нагретым воздухом в циркуляционных термокамерах без давления.

Возможность проведения такой вулканизации позволяет получать на основе олигобутадиенов эбонитовые покрытия с высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами:

- Прочность вулканизата при разрыве 30 – 50 МПа;
- Прочность при ударе не менее 5 Н*м;
- Твердость по игольчатому твердомеру, не менее 96-ед;
- Собственная адгезия без применения адгезивов, обеспечиваемая в процессе вулканизации (8 -12 МПа, при отрыве);

- Сплошное и монолитное покрытие ввиду отсутствия клеевых соединений;
- Химическая стойкость на уровне обкладок из листовых эбонитов.

Для получения эбонитовых покрытий могут быть использованы одноупаковочные и двухупаковочные ЖЭК.

Одноупаковочные низковязкие ЖЭК с вязкостью до 10^2 Па*с предназначены для получения однослойных или многослойных покрытий с толщин каждого слоя до 0,2 мм (табл 1). В качестве связующей основы одноупаковочных ЖЭК, преимущественно, используются низковязкие высоконепредельные 1,4 цис олиголигобутадиены (йодное число 420 - 480) с молекулярной массой $(2-3) \times 10^3$ и вязкостью 1-3 Па*с при 20°C, такие как «Polioil Huls» (Германия), СКДНН (Россия) и т.п. Олигобутадиены со смешанной микроструктурой (30-35 % 1,4-цис, 1,4-транс и 1,2 звеньев) типа «Lithene», ПБН и т.п. характеризуются замедленной вулканизацией, поэтому в состав композиций на их основе необходимо вводить большее количество серы и ускорителей вулканизации. В качестве связующей основы ЖЭК могут быть использованы также сополимеры бутадиена с пипериленом.

Таблица 1 - Свойства одноупаковочных ЖЭК и покрытий на их основе

Основа состава	1,4-цис лигобутадиен	Олигобутадиен со смешанной микроструктурой звеньев	Сополимер бутадиена с пмпериленом
Технологические свойства составов			
Внешний вид	Однородные вязкие жидкости черного цвета		
Условная вязкость состава по ВЗ-4 при 20 °С, с	50 (75 %раствор в толуоле) при 20°C, с	45 (75 % раствор в толуоле) при 20°C, с	27 (разбавление уайт-спиритом 1:1)
Содержание серы, % масс	23 (33)	33	33
Продолжительность вулканизации, ч промежуточных слоев последнего слоя	2x150 °C 8 (4)x150 °C	2x150 °C 5 x150 °C	2x150 °C 6 x150 °C
Расход при нанесении одного слоя, кг/м ²	0,2.		
Физико-механические свойства вулканизатов и покрытий			
Прочность при разрыве, МПа (не менее)	26,0 (50)	27	28

Прочность связи со сталью при отрыве, МПа (не менее)	8,0	8,0	10,0
--	-----	-----	------

Особенностью одноупаковочных ЖЭК является то, что все ингредиенты находятся в одной гетерогенной системе и совершенно не содержат растворителей и каких-либо токсичных ингредиентов. Для того, чтобы такие композиции не подвергались самовулканизации при хранении, в их рецептуре используют олигомеры и вулканизирующие агенты не реагирующие с между собой при хранении в обычных условиях, но эффективно взаимодействующие при температуре вулканизации. Наиболее полно удовлетворяет таким требованиям сера с ускорителями умеренной активности: каптакс (2-меркаптобензотиазол), гуанид-Ф (дифенилгуанидин) и т.п. Одноупаковочные составы, ввиду отсутствия в их рецептуре растворителей могут храниться в открытой таре. Они изготавливаются с вязкостью, необходимой для нанесения их кистью или валиком. Срок хранения одноупаковочных составов практически неограничен, поскольку они не содержат вулканизирующих агентов, вступающих в химическое взаимодействие со связующими олигобутадиенами при комнатной температуре.

Двухупаковочные композиции состоят из связующей основы (компонент «А») и вулканизирующей системы низкотемпературной вулканизации (компонент «В»), поставляемых и хранящихся отдельно.

Введение агентов низкотемпературной вулканизации в связующий олигобутадиен недопустимо вследствие самовулканизации составов при хранении и потерей ими технологических свойств. Вследствие этого необходимо разделять такие композиции на две составные части, каждая из которых могла бы сохраняться без подвулканизации при обычных условиях максимально длительное время.

В связующую основу композиции (компонент «А») вводятся инертные по отношению к олигобутадиену при комнатной температуре ингредиенты: сера, ускорители высокотемпературной вулканизации и наполнители. В состав компонента «В» вводятся ингредиенты, также инертные по отношению к его связующей основе, на которой она изготовлена, чтобы также не допустить подвулканизации при хранении. Таким образом, проблема создания двухупаковочной эбонитовой композиции сводится в основном к выбору инертного связующего по отношению к низкотемпературным агентам вулканизации. При этом желательно, чтобы связующая основа компонента «В» на втором этапе вулканизации при повышенной температуре вступала в химическое взаимодействие с агентами высокотемпературной вулканизации, введенными в основу состава, активно участвуя в построении вулканизационной сетки эбонитового покрытия.

Двухупаковочные композиции превращают в рабочие состояние путем смешения компонентов «А» и «В» непосредственно перед применением. При соединении основы компонентов «А» «В» приготовленная композиция

должна обеспечивать с одной стороны, ее самовулканизацию в слое нанесенного покрытия при температуре 20-25°C за технологически приемлемое время, а с другой стороны - сохранять необходимую жизнеспособность в течение времени, необходимого для использования в работе достаточно большого количества состава.

В качестве связующей основы двухупаковочных композиций могут использоваться олигомеры бутадиена с концевыми функциональными группами, позволяющими осуществлять предварительную вулканизацию покрытий при комнатной температуре. К числу таких олигомеров относятся «KRASOL-LBH, «NISSO-PB», «Hystle» и др. с $M_n = 1000-3000$ и концевыми гидроксильными или карбоксильными функциональными группами.

Олигобутадиендиолы (ОБД), способны отверждаться диизоцианатами с образованием форполимеров. Отверждение уретановых форполимера с молекулярной массой 1200-2000 с содержанием изоцианатных групп 4,5-7,5 % и вязкостью 20-50 Па*с осуществляется полиолами или диаминами при комнатной температуре. Жизнеспособность таких композиций, определяется временем потери текучести и может регулироваться в пределах от 45-60 минут до нескольких секунд в зависимости от вида сшивающего агента и ускорительной системы. Композиции на основе ОБД с жизнеспособностью при 20°C 1 – 1,5 часа используют для нанесения кистью или окрасочным валиком. При нанесении 2- 4 слоев обеспечивается общая толщина покрытия до 2 мм. Композиции быстрого отверждения с жизнеспособностью в несколько секунд наносятся распылением с помощью специальных установок, в которых смешение связующей основы и отвердителя производится непосредственно в смесительной головке распыляющего устройства.

Основой двухупаковочных составов могут быть также бутадиеновый или бутадиен-нитрильный олигомеры с карбоксильными группами. Взаимодействие карбоксильных групп каучуков в этих составах со сшивающим агентом (оксид металла). происходит при комнатной температуре, благодаря чему возможна «холодная» подвулканизация составов, обеспечивающая возможность нанесения второго и последующих слоев.

На основе высоковязкого 1,4-цис олигобутадиена разработаны жидкие двухупаковочные композиции с использованием для предварительной вулканизации при комнатной температуре окислительно-восстановительной системы на основе парабензохиндиоксима с диоксидом марганца и ультраускорителя – диэтилдитиокарбамата цинка.

Двухупаковочные ЖЭК могут храниться при комнатной температуре до 6 месяцев и более с момента изготовления. Жизнеспособность двухупаковочных композиций после введения в основу вулканизирующей системы в зависимости от марки составляет при температуре 15-25°C от 1 до 2 часов, поэтому готовить такие композиции необходимо из расчета их полного использования за этот период времени. После введения вулканизирующей пасты в основу вся композиция тщательно перемешивается до получения однородной консистенции.

Вулканизацию покрытий из двухупаковочных композиций проводят в два этапа. На первом этапе осуществляется предварительная вулканизация при комнатной температуре с образованием слабо сшитого резиноподобного вулканизата, а на втором этапе проводят довулканизацию до состояния эбонита.

Тип гуммировочной композиции (одно - или двухупаковочная) определяется, с одной стороны, видом используемого в качестве связующей основы олигомера (прежде всего, его основными молекулярными параметрами и вязкостью), а, с другой стороны, – технологией проведения гуммирования и назначением покрытия.

Принципиальная технологическая схема процесса гуммирования ЖЭК приведена на рис. 2.

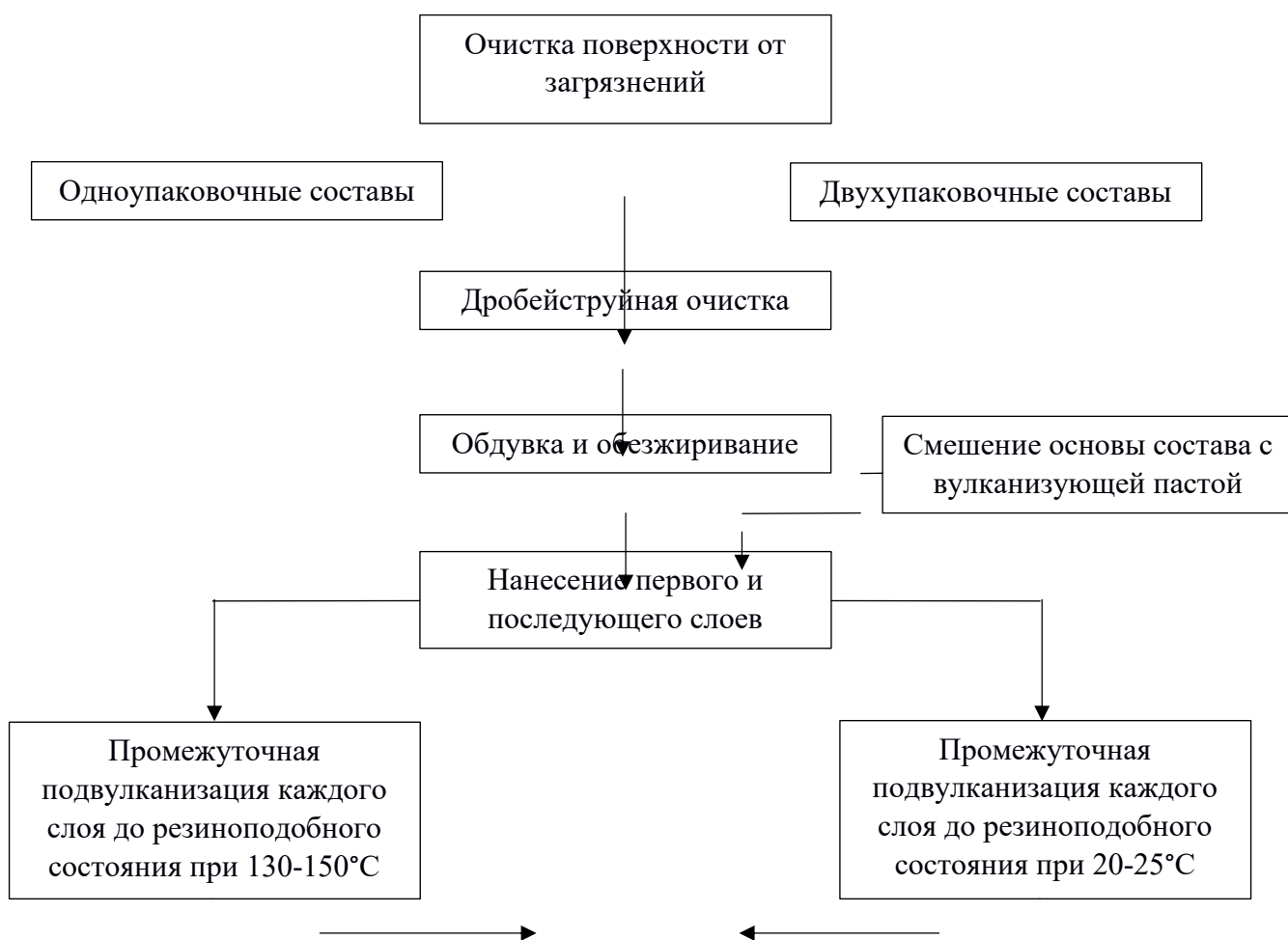


Рис.2 – Принципиальная технологическая схема процесса гуммирования жидкими эбонитовыми составами.

Технологический процесс гуммирования жидкими эбонитовыми составами (рис.2) включает следующие операции:

- подготовка состава
- нанесение гуммировочного состава на защищаемую поверхность;
- вулканизация и контроль качества покрытия.

Перед применением жидкие эбонитовые составы и вулканизирующие пасты к ним (в случае применения двухупаковочных композиций) тщательно перемешиваются в упаковочной таре. Перемешивание осуществляют вручную или с применением механических перемешивающих устройств (рис.3) до получения однородной консистенции, поскольку при длительном хранении возможно оседание твердых частиц некоторых ингредиентов (сера, ускорители вулканизации и наполнители).

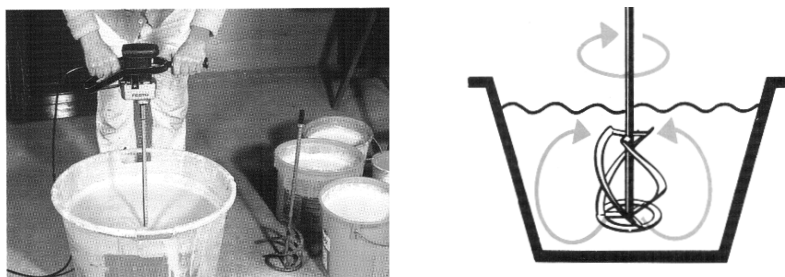


Рис. 3 – Механические перемешивающие устройства

Нанесение композиций кистью применяется при гуммировании сложно-профильных и перфорированных изделий, например, корпусов и рабочих колес насосов, запорной арматуры, тройников, отводов и т.п., а также поверхностей емкостей небольших размеров (мерников, баков и т.д.). Нанесение окрасочным валиком применяется при гуммировании плоских и ровных поверхностей, например, гальванических ванн, вентиляционных коробов, а также цилиндрических поверхностей достаточно большого диаметра. Нанесение шпателем применяется для гуммирования небольших плоских поверхностей высоковязкими эбонитовыми составами. Этот метод позволяет получать покрытия толщиной 1-2 мм. Нанесение распылением позволяет максимально механизировать процесс гуммирования. Этот метод применяется для защиты элементов оборудования, имеющих форму тел вращения, например, роторов фильтрующих центрифуг, рабочих колес, насосов и вентиляторов. Нанесение композиций методом распыления проводится на медленно вращающиеся (5-30 мин) изделия, что обеспечивает получение равномерных по толщине покрытий. Распыление проводится с применением установок типа «HydroPress» или 7000 Н «Wagner», которые позволяют наносить составы с вязкостью 250-300 с по вискозиметру ВЗ-246 (сопло № 4).

Полученные в результате «холодной вулканизации» при 20-25°C резиноподобные покрытия не имеют самостоятельного значения, а служат лишь для обеспечения возможности послойного нанесения составов с целью получения покрытий заданной толщины при комнатной температуре. Эбонитовые покрытия получают на втором этапе вулканизации серно-ускорительной вулканизирующей системой при температуре 150°C. Вулканизацию покрытий из ЖЭК проводят в вентилируемых термокамерах, обеспечивающих равномерную температуру во всех точках объема. Для вулканизации покрытий, нанесенных на детали типа тел вращения (роторы центрифуг, рабочие колеса насосов и вентиляторов, и т.п.), в конструкции

термокамеры предусматриваются специальные устройства, обеспечивающие медленное вращение изделий при вулканизации, что позволяет получать покрытия равномерной толщины без наплывов и потеков. Термообработка при 130 – 150°С в термокамере приводит к образованию эбонитовых покрытий характеризующихся высокой прочностью при разрыве (25 – 45 МПа), ударе (5 Н·м) и адгезией к углеродистым сталям (до 10 МПа при отрыве).

После вулканизации, во избежание возникновения значительных внутренних напряжений, приводящих к снижению адгезии покрытий (как в случае использования одноупаковочных, так и двухупаковочных композиций), рекомендуется естественное медленное охлаждение изделия с вулканизованным покрытием в выключенной термокамере до температуры 20-25°С.

Контроль качества вулканизованных эбонитовых покрытий осуществляется как визуально, так и с применением специальных методов. При визуальном осмотре завулканизованное покрытие должно быть ровным и монолитным, не иметь видимых пор, трещин, вздутий, отслоений и других видимых дефектов. Признаком недовулканизации эбонитового покрытия служит так называемое "выцветание серы" на вулканизуемой поверхности, о чем свидетельствует образование серых пятен. Толщина покрытия определяется с помощью магнитных или электромагнитных толщиномеров. Твердость покрытия контролируется с помощью игольчатых твердомеров. Сплошность покрытий определяется с помощью электролитического или электроискрового дефектоскопов.

По химической стойкости эбонитовые покрытия из жидких композиций не уступают обкладкам из листовых эбонитовых смесей, а по защитным свойствам, ввиду отсутствия клеевых швов, превосходят их.

Таблица 2 - Противокоррозионные свойства покрытий из жидких одноупаковочных эбонитовых композиций

Агрессивная среда	Концентрация, % масс	Температура, °С
Кислоты:		
азотная	До 10	До 20
серная	До 50	До 80
соляная	До 35	До 20
	До 10	До 60
уксусная	До 50	До 20
Основания:		
натрия гидроксид	До 20	До 20
Растворы солей		
алюминия сульфат	До 20	До 80
калия бихромат	До 10	До 60
кальция хлорид	20	До 80

калия хлорид	20	До 80
цинка сульфат	20	До 60
Органические среды:		
ацетон	-	До 20
этанол, бутанол	-	До 60
бензин, уайт-спирит	-	До 20
Масло трансформаторное	-	До 60

Литература:

1. Пушкарев Ю.Н. Эбонитовые композиции и покрытия на основе олигобутадиенов. Монография – Харьков: «Бурун Книга», 2012.-172 с.
2. Ю. Пушкарев, С. Сайтарлы. Олигобутадиены: виды, свойства, химические превращения, применение /. LAMBERT Academic Publishing, 2015. -170 с..
3. O. Figovsky & D. Beilin. Green Nanotechnology. Pan Stanford Publishing, 2017, pp. 538.
4. O. Figovsky & D. Beilin. Advanced Polymer Concretes and Compounds. 2014, pp. 245.
5. Pushkarev Y. N., Figovsky O. L. Protective vulcanizate coatings on the base of oligobudiene without functional groups // Corrosion Review.- Vo. 14.- No.7.- 1999. pp. 33-46.
6. Pushkarev Y. and others. Regulation of properties of ebonite compositions and vulcanized anticorrosive coatings using a ftorlon filler // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. pp. 29-35.
7. Shteinbok A. – About the inventions of Oleg Figovsky, Made in the USSR - CHEMISTRY, PHYSICS AND MECHANICS OF MATERIALS - Issue № 1 (28), 2021, pp. 126-135
8. O.Figovsky, V.Karchevsky and D.Beilin, “Application of Coatings for Concrete Structures”, Scientific Israel Technological Advantages 5, nos.1-2 (2003), pp 84-92