

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 678

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-12-295-45-51

*Н. А. Кейбал, В. Ф. Каблов, В. Г. Кочетков, Д. А. Крюкова
Д. А. Уржумов, М. В. Вахрамеев, В. А. Дроздов*

ОГНЕЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ОТХОДЫ ТРУБНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета
E-mail: keibal@mail.ru

В работе исследована эффективность огнезащитного покрытия на основе эпоксидной смолы, содержащего в качестве модифицирующих добавок отходы трубного производства. Изучено влияние отходов трубного производства на комплекс эксплуатационных свойств защитного покрытия. Показано, что указанные модифицирующие добавки повышают стойкость к термоокислительной деструкции, а также увеличивают адгезию эпоксидного покрытия к металлу в два раза. Кроме того, эпоксидные покрытия, содержащие отходы трубного производства, характеризуются улучшенной ударопрочностью.

Ключевые слова: эпоксидная смола, защитное покрытие, отходы трубного производства, диоксид кремния, огнезащита

Пассивная защита стальных строительных конструкций с помощью покрытий в эксплуатационный период продолжает оставаться актуальной задачей, решение которой требует привлечения различных средств и методов.

Большинство современных защитных покрытий для металлоконструкций изготавливаются на полимерной основе. Длительную и надежную работу в конкретных условиях эксплуатации могут обеспечить покрытия на основе эпоксидных смол, которые обладают улучшенным сцеплением с различными поверхностями, имеют повышенную прочность, технологичны при нанесении.

В процессе разработки рецептур защитных эпоксидных покрытий наряду с огнезащитой необходимо решить еще одну задачу, связанную с повышением уровня эксплуатационных характеристик эпоксидных композитов различного функционального назначения [1–2].

Наиболее распространенным и эффективным способом решения указанных задач явля-

ется применение различных функциональных добавок и наполнителей [3–4].

Особый интерес представляют модификаторы полифункционального действия.

Однако несмотря на большую потребность в улучшении эксплуатационных характеристик полимерных покрытий, важным для производителей остается минимизация затрат на сырьевые компоненты.

Исходя из чего, определенный интерес представляют отходы трубного производства – пыль газоочистки, содержащая большое количество диоксида кремния и других оксидов металлов [5–8].

Указанные соединения широко применяют для повышения термостойкости полимерных материалов.

Одним из перспективных направлений использования пылей и шламов сталеплавильных производств является внедрение технологии по получению из них железосодержащих компонентов, finding широкое применение в лако-

красочной, резинотехнической, бумажной, керамической и других отраслях промышленности [9].

Целью работы является исследование возможности применения отходов трубного производства в качестве модифицирующих добавок в составе эпоксидной композиции.

Авторами изучен комплекс свойств разрабатываемых эпоксидных композиций, а также их применение в качестве огнезащитного покрытия для металлов.

Разрабатываемые композиции готовились смешением компонентов с последующим от-

верждением при температуре 20 °С в течение 24 часов и термостатировании при 150 °С в течение 1 часа.

В качестве модифицирующих добавок использовались два вида отходов: модификатор № 1 (пыль газоочистки при подготовке комкующих и сыпучих материалов в производстве стекла и эмалей), модификатор № 2 (пыль газоочистки при приготовлении шихтовых материалов в производстве стали и ферросплавов).

Состав вышеперечисленных отходов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав отходов трубного производства

Наименование вида добавки	Класс опасности отхода	Наименование компонента	Содержание, %
Модификатор № 1	4	Механические примеси (диоксид кремния)	96,54
		Оксид кальция	1,82
		Оксид железа	0,93
		Влага	0,39
		Оксид алюминия	0,31
		Оксид цинка	0,01
Модификатор № 2	4	Механические примеси (диоксид кремния)	93,04
		Оксид кальция	3,44
		Оксид железа	1,65
		Влага	1,49
		Оксид алюминия	0,34
		Оксид цинка	0,04

Учитывая микродисперсную структуру отходов и физико-химическую активность, их можно использовать в качестве компонентов адгезионных и полимерных составов.

Известно, что в полимерных адгезионных системах диоксид кремния увеличивает когезионную прочность, термостойкость, улучшает адгезию к поверхности [10]. Поэтому предпо-

лагалось, что наличие в составе пыли газоочистки оксидов металлов и диоксида кремния будет повышать термостойкость и адгезионные свойства эпоксидных покрытий.

Варьируя содержание указанных модификаторов, прослеживались изменения различных свойств композиций. Состав композиций представлен в табл. 2.

Таблица 2

Составы эпоксидных композиций

Ингредиент	Номер композиции							
	1	2	3	4	5	6	7	8
	Содержание компонентов, масс.ч							
ЭД-20	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
ПЭПА	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
Модификатор	—	0,3	0,5	0,7	1,0	1,3	1,5	2,0

На рис. 1 представлена микрофотография отвержденной эпоксидной композиции, содержащей модифицирующую добавку в количестве 0,3 масс. ч., при 100-кратном увеличении.

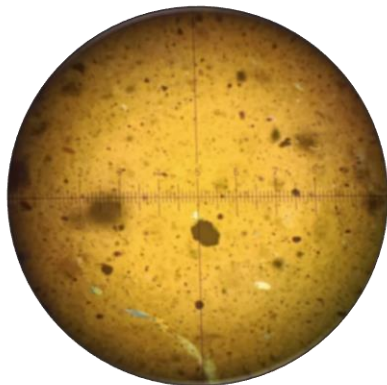


Рис. 1. Микрофотография отвержденной эпоксидной композиции, содержащей модификатор № 2 в количестве 0,3 масс. ч., при 100-кратном увеличении

Как следует из микрофотографии, частицы модификатора распределяются равномерно в эпоксидной композиции, однако их размеры неоднородны.

Измерение размера частиц и их соотношение основывалось на обработке изображения высокой четкости. При проведении микроскопических исследований модификаторов был определен их фракционный состав, который представлен в табл. 3.

Как видно из данных, представленных в табл. 3, все типы модификаторов имеют неоднородную размерность частиц.

Распределение частиц модификаторов по размерам

Тип модификатора	Содержание частиц, %		
	10	20	70
	Размер частиц, мкм		
№ 1	1,5–3	8–20	21–24
№ 2	0,5–3	10–22	5–9

Длительность защитного действия эпоксидных покрытий определяется как составом композиций, так и спецификой воздействия внешней среды.

Известно, что в ацетоне и ацетонсодержащих растворителях эпоксидные полимеры крайне неустойчивы. Однако ацетон довольно широко применяется на практике для обезжиривания и очистки различных поверхностей [11]. В связи с чем важно было провести оценку стойкости полученных композиций к его действию.

Исследование композиции на стойкость к агрессивной среде (ацетону) проводилось согласно ГОСТ 12020-72 путем определения изменения массы.

Изменение массы образца после каждого периода испытания (М) в процентах привеса или потери массы вычисляют (по величине и знаку) по формуле $(M_2 - M_1) / M_1 \cdot 100 \%$, где M_1 – масса испытуемого образца до первого погружения его в химический реагент, г; M_2 – масса испытуемого образца после выдержки его в химическом реагенте, г.

Результаты исследования представлены на рис. 2 и 3.

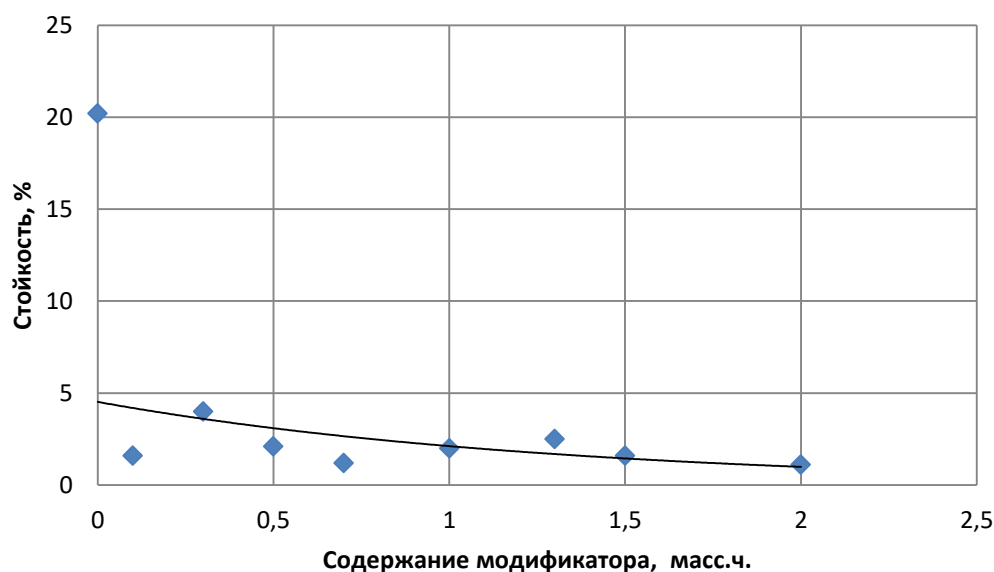


Рис. 2. Оценка влияния содержания модификатора № 1 на стойкость отвержденных эпоксидных композиций

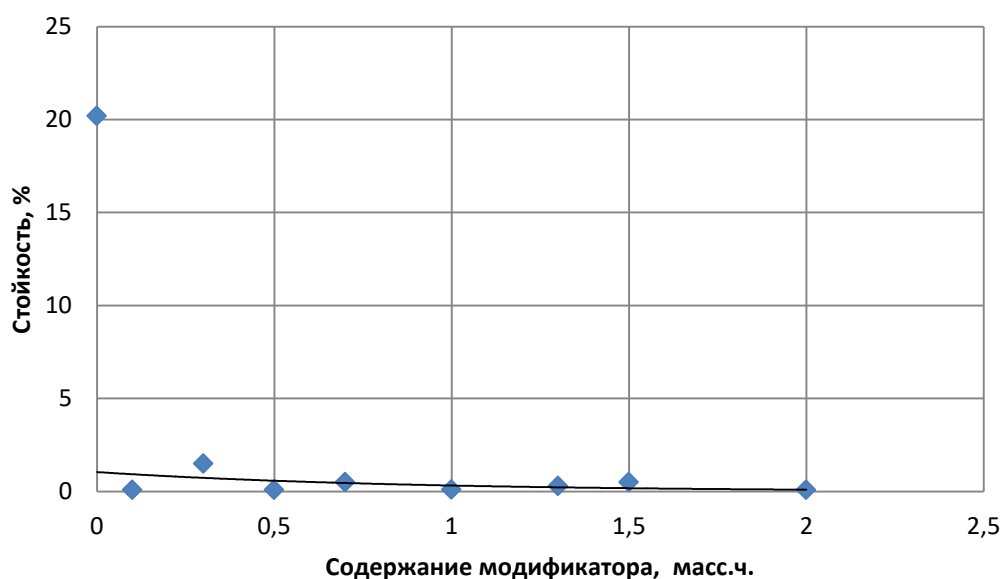


Рис. 3. Оценка влияния содержания модификатора № 2 на стойкость отвержденных эпоксидных композиций

Анализируя данные, представленные на рис. 2 и 3, можно сделать вывод, что введение модифицирующих добавок позволяет повысить стойкость эпоксидных композитов к ацетонсодержащим органическим растворителям.

Кроме того, у образцов, подвергнутых воздействию ацетона, не наблюдалось изменения цвета и блеска, также отмечено полное отсутствие трещин и пузырей.

Повысить огнезащитную эффективность полимерных материалов возможно, применяя

добавки, содержащие оксиды металлов.

Метод оценки стойкости к термоокислительной деструкции является одним из показателей огнезащитной эффективности эпоксидного покрытия. Указанный показатель оценивали по величине коксового остатка под воздействием повышенных температур с течением времени (табл. 4–5). Исследование проводили при температуре 500 °С и времени пиролиза образцов – 10–30 минут (ГОСТ 32332-2013).

Таблица 4

Оценка стойкости к термоокислительной деструкции эпоксидных композитов, содержащих модификатор № 1

Содержание модификатора № 1 в эпоксидном композите	Температура, °С		
	500 °С		
	Время пиролиза, мин		
	10	20	30
	Коксовый остаток, %		
0	23,8	14,3	6,5
0,1	35,8	21,3	6,9
0,3	45,7	25,2	9,5
0,5	53,4	30,8	11,5
0,7	50,5	35,7	13,5
1,0	57,9	37,8	15,2
1,3	63,6	36,6	16,4
1,5	71,4	38,6	16,5
2,0	74,3	42,1	17,3

Таблица 5

Оценка стойкости к термоокислительной деструкции эпоксидных композитов, содержащих модификатор № 2

Содержание модификатора № 2 в эпоксидном композите	Температура, °C		
	500 °C		
	Время пиролиза, мин		
	10	20	30
	Коксовый остаток, %		
0	23,8	14,2	6,5
0,1	24,3	16,6	6,8
0,3	25,3	17,4	7,1
0,5	27,3	20,2	7,5
0,7	35,9	22,5	7,8
1	36,9	28,8	7,9
1,3	41,3	30,6	8,3
1,5	50,6	32,4	8,9
2	58,7	34,1	9,5

Наибольшая величина коксового остатка ожидаемо достигается при максимизации содержания модификаторов в эпоксидном композите.

Однако следует отметить, что выход коксового остатка выше у образцов, содержащих модификатор № 1.

В целом у модифицированных эпоксидных композитов коксовый остаток имеет очень плотную мелкопористую структуру (рис. 4).

Важной задачей при разработке защитных покрытий, наряду с основными функциями, является их способность сохранять высокую адгезионную прочность связи с защищаемым материалом.

В табл. 6 приведены результаты исследования адгезионной прочности связи разработанных покрытий с металлом (Ст. 3) методом равномерного отрыва (ГОСТ 32299-2013).

Адгезионная прочность в значительной степени зависит от когезионной прочности покрытия. Указанное следует из характера разрушения адгезионного соединения эпоксидная композиция-металл, который носил смешанный характер (адгезионно-когезионный).



Рис. 4. Структура коксового остатка эпоксидного композита содержащего 1,5 масс. ч. модификатора № 1

Установлено, что введение модификаторов в состав эпоксидной композиции приводит к значительному росту сцепления между подложкой и покрытием по сравнению с исходным образцом. Так, адгезионная прочность связи со Ст. 3 повышается в среднем в 2–2,5 раза.

Таблица 6

Оценка влияния типа и содержания модификатора в эпоксидной композиции на адгезионной прочности связи со Ст. 3

Содержание и тип модификатора	Прочность связи, МПа								
	0	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0	1,3	1,5	2,0
Модификатор № 1	2,1	2,4	2,5	3,4	4,1	3,9	2,5	2,5	2,6
Модификатор № 2	2,1	3,0	2,9	3,3	4,0	5,1	3,1	2,6	2,3

Установлено, что модификатор № 2 проявляет большую адгезионную активность. Кроме того, указанный модификатор отличается меньшим размером частиц, что способствует его лучшему однородному распределению в массе эпоксидной композиции.

Способность покрытия сохранять свою целостность под воздействием внешних нагрузок позволяет повысить эффективность его защитного действия.

Ударная прочность покрытия определялась по ГОСТ 4765-73, путем определения максимальной высоты, при падении с которой груз определенной массы не вызывает видимых ме-

ханических повреждений на поверхности пластин с покрытием.

Для проведения испытания полученные композиции были нанесены равномерным слоем на квадратные металлические пластины Ст 3.

Исследование показало высокую ударопрочность образцов. На поверхности металлических пластин с покрытием, содержащим модификаторы, отсутствуют следы видимых механических повреждений, тогда как у контрольного образца (покрытие без модификаторов) наблюдаются поры. Следует, однако, отметить, что полного отслоения покрытия от поверхности защищаемого материала не произошло.

Таблица 7

Оценка влияния содержания модификатора № 2 на ударопрочность эпоксидной композиции

Содержание модификатора № 2 в композиции	Высота падения груза								
	50 см			60 см			70 см		
	В	П	О	В	П	О	В	П	О
0	–	–	–	–	+	–	–	+	–
0,1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
0,3	–	–	–	–	–	–	–	–	–
0,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–
0,7	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1,0	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1,3	–	–	–	–	–	–	–	–	–
1,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2,0	–	–	–	–	–	–	–	–	–
В – вмятины, П – поры, О – отслоения									

Указанное объясняется тем, что модификатор, распределяясь в композиции, упрочняет ее за счет «эффекта армирования», что придает данному покрытию высокую стойкость к ударам.

Таким образом, применение модифицирующих добавок – пыли газоочистки – при создании эпоксидных покрытий является эффективным способом улучшения ряда свойств. Следует, однако, отметить, что модификатор № 1 проявляет большую активность в качестве термостабилизатора. Тогда как модификатор № 2 оказывает наибольшее промотирующее влияние на адгезионные свойства эпоксидной композиции. Указанное, по-видимому, связано с разным количественным соотношением компонентов в составе отходов, а также с разным фракционным составом.

Относительная дешевизна, доступность и высокое содержание диоксида кремния в отходах

трубного производства обуславливает возможность их применения в полимерных системах в качестве модифицирующих добавок полифункционального действия.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Федосеев, М. С. Влияние природы эпоксидной матрицы, условий ее формирования на термомеханические, термические и адгезионные характеристики полимерного материала / М. С. Федосеев, И. Н. Шардаков, Л. Ф. Державинская, Д. М. Девятериков, Р. В. Цветков / Перспективные материалы. – 2013. – № 8. – С. 11–17.
2. Михайлин, Ю. А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. – 2-е изд. – СПб.: Научные основы и технологии. – 2010. – 822 с. – ISBN 978-5-91703-003-6.
3. Еремина, Т. Ю. Назначение огнезащитных вспучивающиеся композиций на основе эпоксидных смол и преимущества их использования / Т. Ю. Еремина, М. В. Гравит, Ю. Н. Дмитриева // Пожаровзрывобезопасность. – 2012. – № 8. – С. 42–45.

4. *Елисеев, А. Д.* Перспективные направления использования клеев на основе эпоксидных смол за рубежом / А. Д. Елисеев, В. Н. Стокозенко // Клеи. Герметики. Технологии. – 2008. – № 11. – С. 6–10.

5. *Карелов, С. В.* Оценка эколого-экономической эффективности переработки вторичного сырья и техногенных отходов / С. В. Карелов, Е. С. Набойченко, С. В. Мамыченков // Записки Санкт-Петербургского Горного Института, 2001. – № 149. – С. 203–205.

6. *Летимин, В. Н.* Пыль и шлам газоочисток металлургических заводов и анализ путей их утилизации / В. Н. Летимин, И. В. Макарова, М. С. Васильева, Т. М. Насыров // ТиТМП. – 2015. – № 1 (16).

7. *Леонова, М. С.* Возврат в процесс пыли кремниевого производства / М. С. Леонова. — Текст: непосредственный // Молодой ученый. – 2015. – № 7 (87). – С. 1068–1071.

8. *Курбанов, М. Т.* Использование отходов производства для получения полимерных композиционных материалов / М. Т. Курбанов, Ш. М. Савриев // Вопросы науки и образования. – 2017. – № 5 (6). – Режим доступа: URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-othodov-proizvodstva-dlya-polucheniya-polimernyh-kompozitsionnyh-materialov>.

9. *Ершова, О. В.* Минеральные техногенные отходы как наполнитель композиционных материалов на основе полимерной матрицы / О. В. Ершова, С. К. Ивановский, Л. В. Чупрова, А. Н. Бахаева // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 6–2. – С. 196–199. – Режим доступа: URL: <https://applied-research.ru/ru/article/view?id=6870>.

10. *Сугоняко, Д. В.* Диоксид кремния как армирующий наполнитель полимерных материалов / Д. В. Сугоняко, Л. А. Зенитова // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – № 5. – Режим доступа: URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/dioksid-kremniya-kak-armiruyushchiy-napolnitel-polimernyh-materialov>.

11. *Старокадомский, Д. Л.* Структура и характеристики эпоксидных композитов с микродисперсным цементным наполнителем / Д. Л. Старокадомский // Пластические массы. – 2020. – № 11–12. – С. 23–27.

mer material / M.S. Fedoseyev, I. N. Shardakov, L. F. Derzhavinskaya, D. M. Devyaterikov, R. V. Tsvetkov / Advanced Materials. – 2013. – No. 8. – Pp. 11–17.

2. *Mikhailin, Yu. A.* Structural polymer composite materials. – 2nd ed. – St. Petersburg: Scientific foundations and technologies. – 2010. – 822 p. – ISBN 978-5-91703-003-6.

3. *Eremina, T. Yu.* Purpose of fire-retardant intumescent compositions based on epoxy resins and the advantages of their use / T. Yu. Eremina, M.V. Gravit, Yu.N. Dmitrieva // Fire and explosion safety. – 2012. – No. 8. – p. 42–45.

4. *Eliseev, A. D.* Promising areas of use of adhesives based on epoxy resins abroad / A.D. Eliseev, V.N. Stokozenko // Adhesives. Sealants. Technologies. – 2008. – No. 11. – pp. 6–10.

5. *Karelov, S. V., Naboychenko E.S., Mamyachenkov S.V.* Assessment of the ecological and economic efficiency of recycling secondary raw materials and man-made waste // Notes of the St. Petersburg Mining Institute, 2001. No. 149. pp. 203–205.

6. *Letimin, Vladislav Nikolaevich, Makarova Irina Vladimirovna, Vasilyeva Maria Sergeevna, Nasyrov Timur Mukhtasarovich* Dust and sludge from gas cleaning systems of metallurgical plants and analysis of their utilization methods // TiTMP. 2015. No. 1 (16).

7. *Leonova, M. S.* Return of silicon production dust to the process / M. S. Leonova. – Text: direct // Young scientist. – 2015. – No. 7 (87). – P. 1068–1071.

8. *Kurbanov, Mirshod Tashpulatovich, Savriev Shukhrat Mazhidovich* Use of production waste to obtain polymer composite materials // Questions of science and education. 2017. No. 5 (6). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-othodov-proizvodstva-dlya-polucheniya-polimernyh-kompozitsionnyh-materialov>.

9. *Ershov, O. V., Ivanovsky S.K., Chuprova L.V., Bakhaeva A.N.* Mineral technogenic waste as a filler for composite materials based on a polymer matrix // International Journal of Applied and Fundamental Research. – 2015. – No. 6–2. – P. 196–199; URL: <https://applied-research.ru/ru/article/view?id=6870>.

10. *Sugonyako D. V., Zenitova L.A.* Silicon dioxide as a reinforcing filler for polymeric materials // Bulletin of the Kazan Technological University. – 2015. – No. 5. – Режим доступа: URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/dioksid-kremniya-kak-armiruyushchiy-napolnitel-polimernyh-materialov>.

11. *Starokadomsky, D. L.* Structure and characteristics of epoxy composites with microdispersed cement filler // Plastic masses. – 2020. – No. 11–12. – Pp. 23–27.

REFERENCES

1. *Fedoseyev, M. S.* Influence of the nature of the epoxy matrix, the conditions of its formation on the thermomechanical, thermal and adhesive characteristics of the poly-

*N. A. Keibal, V. F. Kablov, V. G. Kochetkov, D. A. Kryukova
D. A. Urzhumov, M. V. Vakhrameev, V. A. Drozdev*

FIREPROOF COATINGS BASED ON EPOXY RESIN CONTAINING WASTE FROM PIPE PRODUCTION

**Volzhsky Polytechnic Institute (branch)
Volgograd State Technical University**

Abstract. The paper studies the efficiency of a fire-protective coating based on epoxy resin containing pipe production waste as modifying additives. The effect of pipe production waste on the complex of operational properties of the protective coating is studied. It is shown that the specified modifying additives increase resistance to thermal-oxidative destruction, and also increase the adhesion of the epoxy coating to the metal by 2 times. In addition, epoxy coatings containing pipe production waste are characterized by improved impact resistance.

Keywords: epoxy resin, protective coating, pipe production waste, silicon dioxide, fire protection