**Шубенин Игорь Александрович. Противокоррозионные пигменты на основе фосфата железа: автореферат дис. ... кандидата Химических наук: 05.17.03 / Шубенин Игорь Александрович;[Место защиты: Казанский национальный исследовательский технологический университет], 2016**

ярославский государственный технический

УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи



ШУБЕНИН ИГОРЬ АЛЕКСАНДРО

ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫЕ ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ

ФОСФАТА ЖЕЛЕЗА

1. - Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

ДИССЕРТАЦИЯ на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель, заслуженный работник высшей школы РФ, к.х.н., профессор Индейкин Е.А.

Казань - 2016

СОДЕРЖАНИЕ

Условные обозначения 3

[Введение 4](#bookmark0)

1. Анализ литературных источников 8
2. [Объекты и методы исследования 31](#bookmark3)
3. Разработка и исследование свойств противокоррозионных пигментов на 49

основе фосфатов железа аммония и органических аминов

* 1. [Синтез противокоррозионных пигментов 49](#bookmark14)
  2. Определение технических характеристик противокоррозионных пигментов 54

на основе фосфата железа аммония, гексаметилендиамина, полиэтиленполиамина

* 1. Управление синтезом гематита, для регулирования дисперсного состава 57

противокоррозионных керновых пигментов

* 1. [Структура и состав противокоррозионных пигментов на основе фосфата 73](#bookmark24)

железа

* 1. Изучение и анализ спектральных характеристик противокоррозионных 77

пигментов

* 1. Исследование свойств противокоррозионных керновых пигментов в 84

зависимости от соотношения ядро-оболочка

* 1. [Дериватографический анализ противокоррозионных пигментов на основе 89](#bookmark27)

фосфата железа аммония и органических аминов

* 1. Исследование противокоррозионных свойств пигментов на основе фосфата 91

железа аммония, гексаметилендиамина, полиэтиленполиамина потенциодинамическим методом

* 1. Сравнительные испытания противокоррозионных пигментов на основе а 100

фосфата железа в составе фенолформальдегидной и глифталевой

грунтовок

* 1. Исследования антикоррозионных свойств покрытий эпоксиэфирной 108

грунтовки потенциометрическим и импедансометрическим методами

* 1. Потенциодинамическое определение противокоррозионных свойств 114

покрытий на основе эпоксидного олигомера

* 1. Исследование противокоррозионных свойств пигментов на основе фосфата 120

железа аммония и полиэтиленполиамина импедансометрическим

методом

* 1. Заключение по результатам исследования противокоррозионных свойств 123

пигментов на основе фосфата железа

* 1. [Влияние фосфата железа и ГМД на отверждение эпоксидного 125](#bookmark33)

покрытия

* 1. Получение опытно-промышленной партии противокоррозионных 126

пигментов на основе фосфата железа аммония

[Заключение 131](#bookmark35)

Список использованной литературы 134

[Публикации и патенты авторов по теме диссертации 148](#bookmark41)

Приложение 151

Условные обозначения

ФЖА - пигмент на основе фосфата железа аммония ФЖ ГМД - пигмент на основе фосфата железа гексаметилендиамина ФЖ ПЭПА - пигмент на основе фосфата железа полиэтиленполиамина КФЖА - керновый пигмент на основе фосфата железа аммония и гематита КФЖ ГМД - керновый пигмент на основе фосфата железа гексаметилендиамина и гематита

КФЖ ПЭПА - керновый пигмент на основе фосфата железа полиэтиленполиамина и гематита ГМД - гексаметилендиамин ПЭПА - полиэтилеполиамин

**ВВЕДЕНИЕ**

Металлы, используемые в настоящее время как основные конструкционные материалы, постепенно разрушаются под действием внешней среды. Нанесение пигментированных лакокрасочных покрытий служит наиболее распространенным способом антикоррозионной защиты металлов, причем в большинстве случаев основную антикоррозионную функцию в покрытиях выполняют пигменты.

Применение пигментированных лакокрасочных материалов с целью противокоррозионной защиты и придания изделиям соответствующего товарного вида непрерывно расширяется. Это вызывает необходимость увеличения объемов производства и расширения их ассортимента. Большинство традиционных противокоррозионных пигментов являются токсичными, в частности такие как хроматы цинка, основные хроматы свинца, хроматы стронция, кальция и другие [1]. Поэтому постоянно ведется поиск эффективных противокоррозионных пигментов для замены токсичных. Более приемлемыми как в экологическом, так и в экономическом отношении являются противокоррозионные пигменты на основе фосфатов металлов, ферриты и другие, имеющие низкую токсичность и невысокую стоимость [2]. До настоящего момента времени основным противокоррозионным пигментом, сравнительно нетоксичным, является фосфат цинка и пигменты на его основе, антикоррозионное действие которого сравнительно невысоко. Расширение марочного ассортимента пленкообразующих материалов, в том числе водоосновных, требует и расширения марочного ассортимента противокоррозионных пигментов прежде всего нетоксичных и требующих для их производства доступного сырья. Одним из таких пигментов, может быть пигмент на основе фосфата железа и аммония или органического амина. Можно ожидать, что такие комплексы в составе лакокрасочного покрытия могут повышать рН под покрытием и проявлять ингибирующее действие.

Таким образом, цель работы, заключающаяся в получении новых противокоррозионных пигментов на основе фосфата железа и проведение расширенных исследований по изучению их свойств, является актуальной.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

* Синтезировать противокоррозионные пигменты на основе фосфата железа аммония, органических аминов и керновых пигментов с ядром гематита
* Изучить влияние толщины оболочки, состоящей из фосфата железа аммония на поляризационные свойства металла и спектры электрохимического импеданса системы металл покрытие.
* Исследование противокоррозионных свойств пигментов различного химического состава и их технических характеристик.
* Изучить противокоррозионное действие лакокрасочных покрытий, наполненных синтезированными пигментами

Работа выполнена в рамках НИР «Разработка и модификация полимерных наполненных материалов и их компонентов» № государственной регистрации 3.8475.2013 от 10.02.2013.

**Научная новизна работы**

Установлено, что пигменты на основе фосфата железа обеспечивают комбинированный механизм защиты стальных конструкционных материалов от коррозии.

Показано, что наличие органических аминов в структуре пигментов увеличивает их противокоррозионное действие.

Показана эффективность использования для противокоррозионной защиты стали пигментов со структурой ядро-оболочка.

Определенны соотношения оболочки и ядра, при котором достигаются заданные технические характеристики и противокоррозионные свойства пигментов и показано, что уменьшение толщины оболочки до 30 нм увеличивает противокоррозионные свойства пигментов.

Новизна разработки подтверждена патентами Российской Федерации №2389746, №2456316, №2451705, №2448996.

**Практическая ценность**

Разработана технологическая схема получения пигментов на основе фосфата железа на производственных мощностях ООО «Ярославский пигмент», внедрение которой не требует увеличения производственных площадей и приобретение нового технологического оборудования.

Получена опытно-промышленная партия кернового пигмента на основе фосфата железа аммония в количестве 0,5 тонны на предприятии ООО «Ярославский пигмент».

Создано предприятие ООО «Инновационные материалы» занимающееся производством и реализацией продукции на основе фосфата железа аммония.

**Апробация работы**

Основные результаты исследований докладывались на научно-технических конференциях ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный технический университет (Ярославль, 2003 г., 2006 г.), 5-ой Международной научно­практической конференции «Современные тенденции в производстве лакокрасочных материалов» (Москва, 2007 г.), III Международной научно­технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия» (Ярославль, 2008 г.), Международном конгрессе FATIPEC (Ghent, Belgium, 2008 г.), 13-ом Международном научно-техническом Конгрессе «Лакокрасочная промышленность, приоритеты её развития» (Москва, 2009 г.), программе фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно­технической сфере «У.М.Н.И.К. - 2010» (Ярославль, 2010 г.), форуме «Селигер 2010. Инновации и техническое творчество», Международной конференции «ADVANCES IN COATING TECHNOLOGY ACT ‘10» (Katowice, Poland, 2010 г.), II Молодежном инновационном Конвенте центрального федерального округа (Иваново, 2010 г.), программе фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере «СТАРТ - 2011» (Самара, 2011 г.), программе фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно­технической сфере «СТАРТ - 2012» (Москва, 2012 г.), международной конференции «STARTUP VILLAGE», питч-сессии: промышленные технологии (Москва, Сколково, 2013 г.).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 19 работах. Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, выводов, библиографии и приложения. Работа изложена на 163 страницах и содержит 13 таблиц, 61 рисунок, 145 библиографических ссылок.

**Заключение**

1. Разработана технология получения противокоррозионных пигментов на основе фосфата железа аммония и органических аминов, которые по техническим характеристикам удовлетворяют требованиям, предъявляемым к пигментам, используемым для получения лакокрасочных покрытий.
2. Установлено, что пигменты на основе фосфата железа не уступают по противокоррозионным свойствам тригидроксихромату и

тетрагидроксихромату цинка.

1. Показано, что использование органических аминов в качестве аминов значительно увеличивает противокоррозионные свойства пигментов.
2. Определено соотношение ядро-оболочка керновых пигментов на основе фосфата железа, при котором достигаются лучшие противокоррозионные свойства. Показано, что уменьшение толщины оболочки до 30 нм увеличивает противокоррозионные свойства пигментов.
3. Установлено влияние технологического процесса получения гематита на дисперсность керновых противокоррозионных пигментов.
4. Проведены расширенные испытания противокоррозионных пигментов на основе фосфата железа аммония и органических аминов в составе эпоксиэфирных, эпоксидных, фенолформальдегидных, глифталевых лакокрасочных материалов, по результатам которых эти пигменты рекомендованы к применению в составе противокоррозионных грунтов.
5. Показано, что использование пигментов на основе фосфата железа позволяет снизить количество сшивающего агента, в составе эпоксидных материалов, что увеличивает сплошность покрытия за счет частичного участия пигмента в сшивке олигомера, что отражается в значительном увеличении величины электрохимического импеданса.
6. Разработана технологическая схема получения противокоррозионных пигментов на предприятия ООО «Ярославский пигмент» и получена опытно - промышленная партия в количестве 0,5 тонны противокоррозионного пигмента на основе фосфата железа аммония.

Создано малое инновационное предприятие ООО «Инновационные материалы» занимающееся производством и реализацией продукции на основе фосфата железа аммония