

ХИМИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

УДК 667.633.2

М. В. Журавлева, аспирант (БГТУ); **Н. П. Иванова**, кандидат химических наук, доцент (БГТУ);
Т. А. Жарская, кандидат технических наук, доцент (БГТУ);
Э. Т. Крутько, доктор технических наук, профессор (БГТУ)

МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДИАНОВОЙ СМОЛЫ ОЛИГОМАЛЕИМИДОГИДРОКСИФЕНИЛЕНОМ

Статья посвящена разработке и исследованию новых пленочных материалов на основе эпоксидных смол с улучшенными свойствами. Оценка защитных свойств определяется электрохимическими методами исследования, а также физико-механическими, что дает наиболее полное представление о коррозионных процессах, протекающих под лакокрасочной пленкой. Данные исследований позволили скорректировать состав покрытия для отдельных областей применения с целью достижения высокой степени защиты металлических поверхностей.

Article is devoted to development and research of new film materials on the basis of epoxy pitches with the improved properties. The assessment of protective properties is defined by electrochemical methods of research, and also with physic-mechanical that gives the most complete idea of the corrosion processes proceeding under a paint and varnish film. Data of researches allowed to correct covering structure for separate scopes for the purpose of achievement of high extent of protection of metal surfaces.

Введение. В настоящее время нанесение лакокрасочных покрытий является одним из самых распространенных и надежных способов защиты металлических поверхностей от коррозии.

Лакокрасочные покрытия являются дешевыми по сравнению с другими видами защитных покрытий, легко могут быть восстановлены при повреждении во время эксплуатации, отличаются разнообразием внешнего вида и цвета.

Лакокрасочные покрытия (ЛКП) особенно эффективны в качестве внешнего слоя в комбинированных покрытиях, они приемлемы для защиты любых конструкций независимо от размера и материала основы. Обычно ЛКП являются многослойными, это уменьшает пористость и склонность покрытия к нитевидной коррозии.

Преимуществами лакокрасочных покрытий перед другими видами покрытий являются удобство и простота нанесения, невысокая стоимость, возможность восстановления и получения покрытия с нужными свойствами и цветом.

Постоянно возрастает доля лакокрасочных материалов на основе пленкообразующих поликонденсационного типа (эпоксидных, карбамидо-, меламиноформальдегидных, алкидных и др.). Это обеспечило создание материалов с высокой химической стойкостью к агрессивным средам и поставило задачу проведения объективной оценки долговечности получаемых защитных систем.

Известно, что на испытания защитных свойств покрытий в эксплуатационных условиях уходят годы, что не удовлетворяет ни разработчиков, ни производителей, нуждающихся в непрерывном тестировании. Ускоренные испытания позволяют получить информацию о стойкости покрытия в условиях его принудительного разрушения, моделирующего естественный механизм старения за короткое время испытания. В качестве таких ускоренных методов испытания применяют электрохимические методы.

Защитные свойства лакокрасочных покрытий определяются суммой физико-химических свойств, которые могут быть сведены к четырем характеристикам [1]:

- 1) электрохимические и изоляционные свойства покрытий;
- 2) способность пленок замедлять диффузию и перенос коррозионных реагентов к металлической поверхности;
- 3) способность покрытий пассивировать или электрохимически защищать металл;
- 4) адгезионные и механические свойства покрытий.

Основная часть. Целью данной работы являлась разработка и исследование новых пленочных материалов на основе эпоксидных диановых смол с улучшенными защитными свойствами.

Объектом исследования являлась промышленно производимая эпоксидная смола Э-41 в растворе (Э-41р) (ТУ 6-10-607-78), представляющая собой раствор смолы Э-41 с массовыми долей (66 ± 2)% в смеси ксилола (ГОСТ 9410-78, ГОСТ 9949-76) с ацетоном (ГОСТ 2768-84) в соотношении 4 : 3 по массе. Раствор смолы Э-41 в смеси ксилола с ацетоном (смола Э-41р) применяется для изготовления лакокрасочных материалов различного целевого назначения. Смола Э-41р относится к средномолекулярным (мол. масса 900–2000) эпоксидным диановым смолам. Ее плотность – 1,03–1,06 г/см³. Продукт сополиконденсации низкомолекулярной эпоксидной смолы Э-40 с дифенилпропаном изображается формулой, представленной на рис. 1.

Физико-химические показатели смолы Э-41р приведены в табл. 1. Пленкообразующие композиции получали путем введения в Э-41р 10%-ного раствора модификатора в диметил-формамиде в диапазоне концентраций 0,5–5,0 мас. % с последующим перемешиванием до однородной массы. Использовали отвердитель марки Э-45 (ТУ 6-10-1429-79 с изменениями № 2) – раствор низкомолекулярной полиамидной смолы в ксилоле – в количестве 14% от массы сухого остатка смолы. Из вышеуказанных растворов отливали пленки на различные подложки (стеклянные и из углеродистой стали). Отверждение модифицированных эпоксидиановых композиций проводили при температуре 110°C в течение 140 мин.

Адгезионную прочность сформированных покрытий определяли по стандартной методике в соответствии с ISO 2409 и ГОСТ 15140-78 методом решетчатого надреза с обратным ударом. Сущность метода заключается в нанесении на готовое покрытие решетчатых надрезов с помощью прибора «Адгезиметр РН» и визу-

альной оценке состояния покрытия после ударного воздействия, оказываемого на обратную сторону пластины в месте нанесения надрезов прибором «Удар-Тестер».

Состояние покрытий сравнивали со стандартной классификацией, адгезионная прочность измерялась в баллах. Прочность при ударе образцов покрытий оценивали с использованием прибора «Удар-Тестер» в соответствии со стандартом ISO 6272 и ГОСТ 4765-73. Метод определения прочности пленок при ударе (измеряемый в сантиметрах) основан на мгновенной деформации металлической пластины с лакокрасочным покрытием при свободном падении груза на образец и реализуется с помощью прибора «Удар-Тестер», который предназначен для контроля ударной прочности полимерных, порошковых и лакокрасочных покрытий.

Твердость лакокрасочных покрытий определяли на маятниковом приборе (ISO 1522). Сущность метода заключается в определении времени затухания (числа колебаний) маятника при соприкосновении его с лакокрасочным покрытием. Твердость определяется отношением числа колебаний образца с покрытием к числу колебаний образца без покрытия.

Для оценки защитных свойств и выбора концентрации модификатора в полимерном покрытии в работе использовано изучение временной зависимости стационарного потенциала системы углеродистая сталь – покрытие и снятие поляризационных кривых.

Измерение потенциалов системы металл – покрытие в 3%-ном растворе NaCl проводили при температуре 20°C в шкале хлорсеребряного электрода сравнения в течение 24 ч, затем значения пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода.

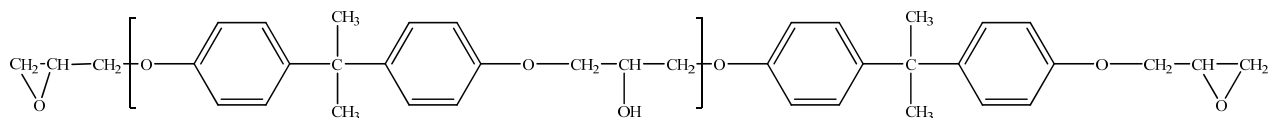


Рис. 1. Химическое строение эпоксидианового олигомера

Таблица 1

Физико-химические показатели смолы Э-41

Наименование показателя	Норма по высшей категории качества
Внешний вид раствора смолы	Однородная прозрачная жидкость
Внешний вид пленки	Налив на стекле чистый. Допускается незначительная сыпь
Цвет по йодометрической шкале, мг I ₂ / 100 см ³ , не темнее	30
Условная вязкость по вискозиметру типа ВЗ-246 (ВЗ-4) с диаметром сопла 4 мм при температуре (20,0 ± 0,5)°C, с	80–130
Массовая доля нелетучих веществ, %	66 ± 2
Массовая доля эпоксидных групп в пересчете на сухую смолу, %	6,8–8,3
Массовая доля иона хлора (в пересчете на сухую смолу), %, не более	0,0045
Массовая доля омыляемого хлора (в пересчете на сухую смолу), %, не более	0,25

Снятие анодных поляризационных кривых в 3% NaCl проводили с использованием потенциостата ПИ-50-1 и программатора задающего напряжения ПР-8. Испытания проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке (рис. 2).

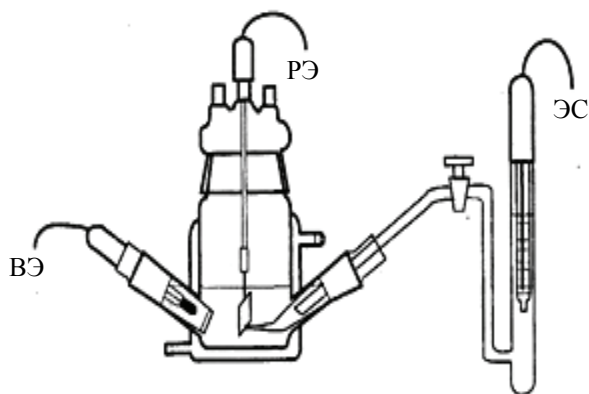


Рис. 2. Электрохимическая ячейка ЯСЭ-2:
РЭ – рабочий электрод (углеродистая сталь 08 кп с полимерным покрытием);
ВЭ – вспомогательный электрод (платина);
ЭС – электрод сравнения (хлорсеребряный электрод)

После погружения образца в раствор определяли величину равновесного потенциала в течение 5 мин. Измерения проводили в потенциостатическом режиме при ступенчатом изменении потенциала через 20 мВ с выдержкой тока при каждом потенциале в течение 1 мин. В качестве объектов исследования использовали пластинки из углеродистой стали 08 кп толщиной 0,8–1,0 мм, размером 15×70 мм с нанесенным с двух сторон эпоксидным полимерным покрытием.

Для повышения защитной способности в покрытие вводили модификатор в концентрации 0,5–3,0%.

Подготовку поверхности подложки осуществляли механическим (шлифование) и хими-

ческим (обезжиривание) способом. Края образцов защищали исследуемым материалом.

Лакокрасочные композиции наносили в один слой ручным способом (окрашивание кистью), толщина покрытия составляла 20–25 мкм, сушку производили при 120°C в течение 140 мин. Перед электрохимическими исследованиями образцы обезжиривали ацетоном и высушивали на воздухе.

В качестве модификатора эпоксидной смолы использовали раствор олигоамидо-гидроксифенилена (ОМИГФ) в диметилформамиде (ДМФА).

Синтез ОМИГФ осуществляется трехстадийным способом. На первой стадии синтезируют олигоаминогидроксифенилен из *n*-аминофенола в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты (*n*-ТСК).

В колбу, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником, загружали *n*-аминофенол и 7 мас. % *n*-ТСК. Реакция проводится в расплаве при 250°C в течение 6 ч в среде азота (рис. 3).

Продукт выделяют из реакционной массы экстракцией ДМФА с последующим пересаживанием в диэтиловый эфир, промывают 10%-ным водным раствором аммиака и дистиллированной водой для окончательного удаления непрореагировавшего мономера. Отмытый олигомер сушат в вакуумном сушильном шкафу при температуре 60°C до постоянной массы. Полученное соединение представляет собой порошкообразный продукт черного цвета. Выход 70–80%.

Далее осуществляют взаимодействие олигоаминогидроксифенилена с малеиновым ангидридом с образованием олигоамидокислоты, которую затем подвергают дегироциклизации в имидизующей смеси (рис. 4).

Результаты исследований эксплуатационных характеристик предлагаемых композиций представлены в табл. 2.

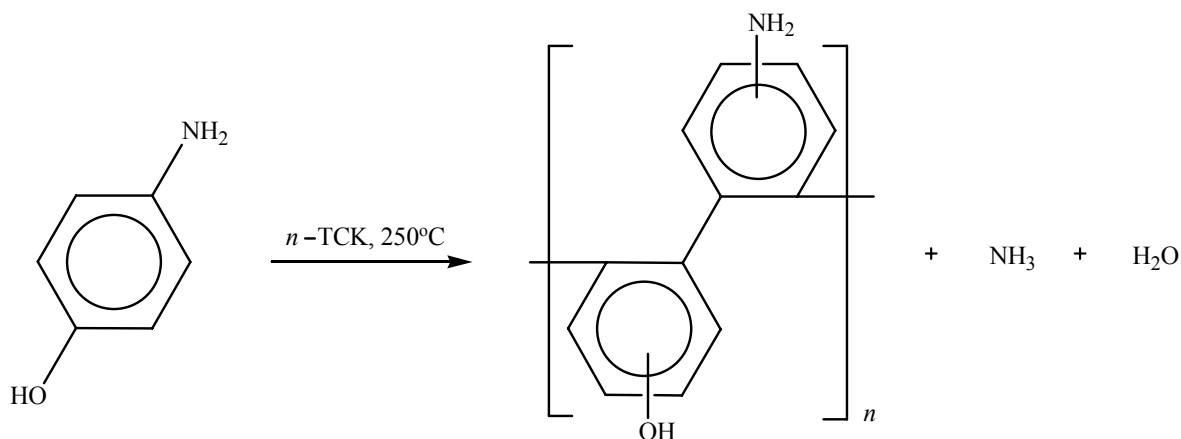


Рис. 3. Схема синтеза олигоамидогидроксифенилена

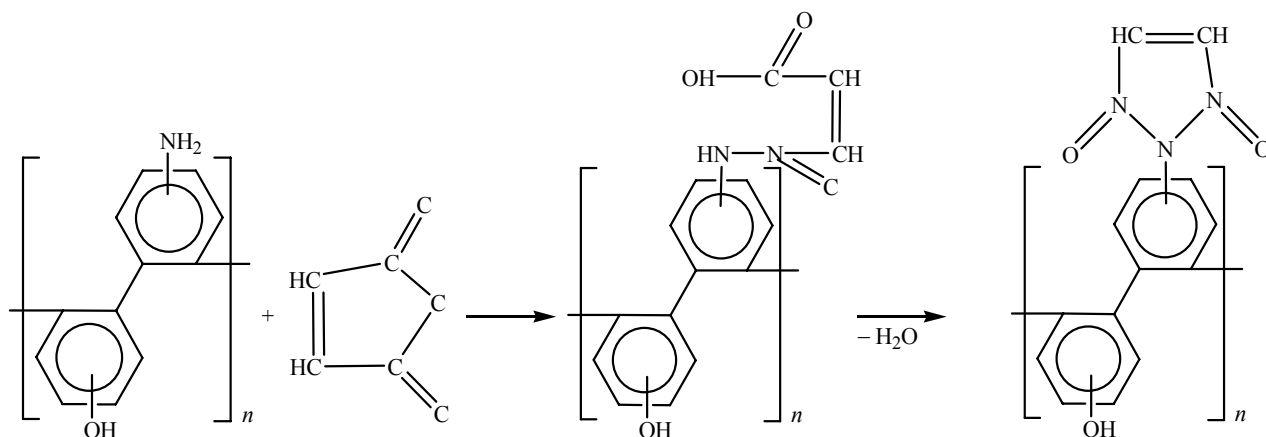


Рис. 4. Схема синтеза олигоаминогидроксифенилена

Как видно из данных табл. 2, при температуре отверждения 110°C полученных модифицированных композиций при содержании модификатора от 1,0 до 3,0% наблюдается улучшение твердости покрытий, адгезии и увеличение прочности при ударе. При дальнейшем увеличении содержания модификатора в полимерной композиции наблюдается ухудшение механических свойств защитного покрытия. Защитные и механические свойства покрытий связаны между собой и оказывают друг на друга взаимное влияние. Ухудшение, например, таких свойств пленки, как диффузионного барьера, немедленно приведет к уменьшению адгезии вследствие развития коррозионного процесса под пленкой. Поэтому сама по себе адгезия, как бы высока она ни была, не может обеспечить длительную защиту металла от коррозии. Точно так же не могут обеспечить длительную защиту покрытия с высокими диффузионными ограничениями, но со слабой адгезией [2].

Зависимости стационарного потенциала системы металл – покрытие в течение 24 ч представлены на рис. 5.

Смещение значения стационарных потенциалов корродирующих систем основа – покрытие в электроотрицательную сторону (рис. 5)

может быть обусловлено анодной реакцией ионизации металла [1].

Для образцов с эпоксидным полимерным покрытием значение стационарного потенциала принимает более электроположительное значение по сравнению с углеродистой сталью.

Результаты по исследованию анодного поведения стали с исследуемым полимерным лакокрасочным покрытием в растворе 3% NaCl представлены на рис. 6.

В области потенциалов – 0,25–0,35 В наклоны *b* тафелевских участков всех анодных кривых примерно одинаковы (табл. 3). Это позволяет предположить, что механизм активного растворения железа при нанесении на его поверхность полимерного покрытия не изменяется и что растворение идет в порах покрытия, а торможение процесса обусловлено уменьшением эффективной поверхности растворяющегося металла.

Экстраполяция линейных участков поляризационных кривых (рис. 7) до значения измеренного стационарного потенциала E_{24} позволяет определить скорость коррозии.

В табл. 3. приведены скорости растворения железа без покрытия, с лакокрасочным покрытием, без и с введенным модификатором.

Таблица 2

Адгезионные и прочностные свойства эпоксидиановых покрытий на стальных субстратах (прогрев 110°C, 140 мин)

Содержание ОМИГФ, %	Твердость, отн. ед.	Адгезия к стали, балл	Прочность при ударе, см
0,0	0,66	1	2,5
0,5	0,79	1	16,5
1,0	0,82	0	19,0
2,0	0,85	0	20,0
3,0	0,84	0	18,0
4,0	0,82	1	13,0
5,0	0,77	2	9,0

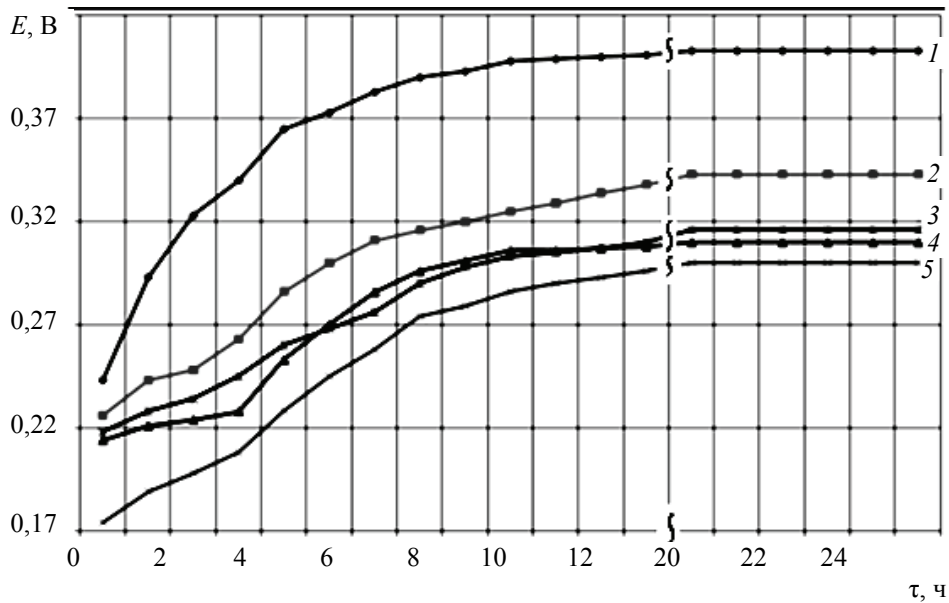


Рис. 5. Зависимости стационарного потенциала системы основа – покрытие в 3% NaCl:
 1 – сталь; 2 – ЛКП; 3 – ЛКП + 0,5% модификатора; 4 – ЛКП + 1% модификатора; 5 – ЛКП + 3% модификатора

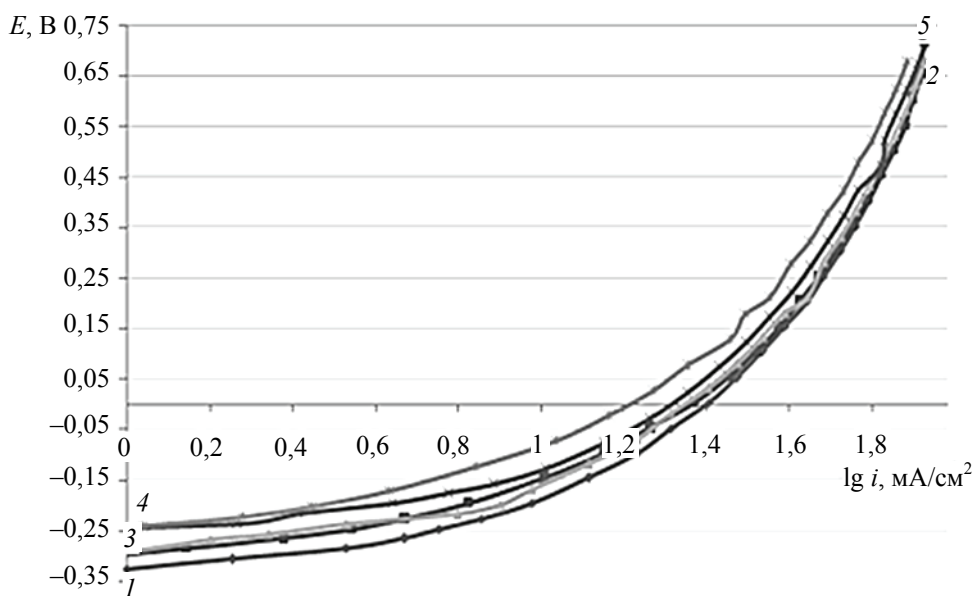


Рис. 6. Потенциостатические поляризационные кривые в полулогарифмических координатах:
 1 – сталь; 2 – ЛКП; 3 – ЛКП + 0,5% модификатора; 4 – ЛКП + 1% модификатора;
 5 – ЛКП + 3% модификатора

Таблица 3

Скорости коррозии железа в 3% NaCl

Исследуемый образец	E , В	$\lg i$, mA/cm ²	i , mA/cm ²	b , В
Углеродистая сталь 08 кп	-0,402	-0,095	0,804	-0,21
Углеродистая сталь 08 кп – ЛКП	-0,325	-0,200	0,631	-0,12
Углеродистая сталь 08 кп – ЛКП + 0,5% модификатора	-0,311	-0,210	0,617	-0,11
Углеродистая сталь 08 кп – ЛКП + 1,0% модификатора	-0,305	-0,290	0,510	-0,10
Углеродистая сталь 08 кп – ЛКП + 3,0% модификатора	-0,316	-0,945	0,110	-0,08

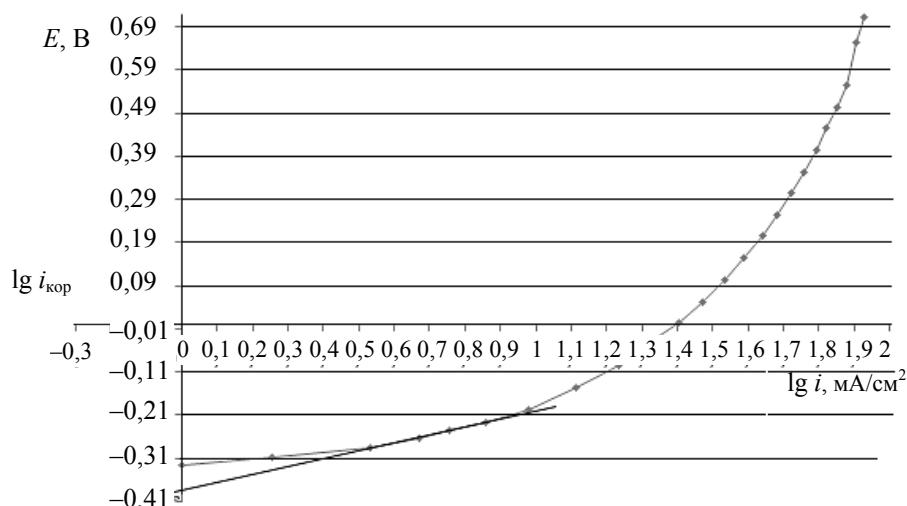


Рис. 7. Анодная поляризационная кривая. Образец без покрытия $E^{24} = -0,402$ В; $i_{кор} = 0,804$ мА/см²

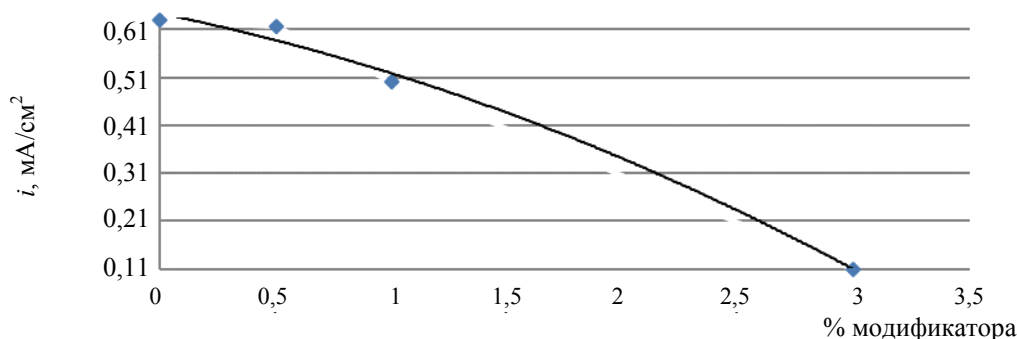


Рис. 8. Зависимость тока коррозии от процентного содержания модификатора в покрытии

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что полимерные покрытия тормозят коррозию железа. Углеродистая сталь 08 кп в 3% NaCl корродирует со скоростью 0,804 мА/см². Нанесение эпоксидного полимерного покрытия с модификатором 3% снижает скорость коррозии в 7,3 раза. Таким образом, введение модификатора в полимерное покрытие позволяет повысить коррозионную стойкость системы, при этом плотности тока коррозии уменьшаются (рис. 8), а поляризационные кривые сдвигаются в область меньших токов (рис. 6).

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что полимерные лакокрасочные покрытия на основе эпоксидных смол, модифицированных олигогидроксималеимидофениленом, тормозят коррозию углеродистой стали в значительно большей степени, чем немодифицированные эпоксидные покрытия.

Заключение. Экспериментальные исследования показали, что дополнительная оценка защитных свойств покрытий электрохимическими методами совместно с общепринятыми для лакокрасочной промышленности методами исследования позволила получить более полное представление о коррозионных процессах, протекающих под покрытием, оценить влияние на их протекание кон-

центрации вводимого модификатора (0,5–5,0%). Данные исследований позволили скорректировать состав покрытия для отдельных областей применения с целью достижения высокой степени защиты металлических поверхностей.

Модификация эпоксидных олигомеров олигоалеимидогидроксифениленом является одним из путей целенаправленного изменения свойств получаемых покрытий за счет введения различных полифункциональных фрагментов, способных реагировать с активными группами эпоксидного олигомера на разных стадиях процесса формирования защитного слоя.

Введение модификатора ОМИГФ в полимерное покрытие позволяет повысить коррозионную стойкость системы примерно в 7 раз, при этом плотности тока коррозии железа уменьшаются от 0,80 до 0,11 мА/см², а поляризационные кривые сдвигаются в область меньших токов.

Литература

1. Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 1980. 200 с.
2. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 352 с.

Поступила 11.02.2014