УДК 661

М.В. Журавлева, мл. научн. сотр.;
Н.П. Иванова, доц. канд. хим. наук;
Т.А. Жарская, канд. техн. наук;
Э.Т.Крутько, проф., д-р техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ЛАКОВЫХ ПОКРЫТИЙ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДИАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Разработка и исследование новых пленочных материалов на основе эпоксидных диановых смол с улучшенными защитными свойствами целесообразно и необходимо в связи с постоянно возрастающими требованиями к ним современной техники и технологии.

Объектом данного исследования являлась промышленно производимая эпоксидная смола Э-41 в растворе (Э-41р) (ТУ 6-10-607-78)(применяющаяся для изготовления лакокрасочных материалов различного назначения) представляющая собой раствор смолы Э-41 с массовой долей (66 ± 2) % в смеси ксилола (ГОСТ 9410-78, ГОСТ 9949-76) с ацетоном (ГОСТ 2768-84) в массовом соотношении 4 : 3. Смола Э-41р относится к среднемолекулярным (мол. масса 900–2000) эпоксидным диановым смолам. Ее плотность – (1,03–1,06) г/см^3. Она представляет собой продукт сополиконденсации низкомолекулярной эпоксидной смолы Э-40 с дифенилолпропаном.

В качестве модификаторов эпоксидиановой смолы использовали *п*-аминофенол и олигомерное соединение, синтезированое на его основе – *п*-олигогидроксиаминофенил (ОАФ).

Наличие в молекулах *п*-аминофенола и в его олигомерах ароматических колец, функциональных аминных и гидроксильных групп обуславливает принципиальную возможность использования этих соединений в качестве модификаторов эпоксидных смол, содержащих в макромолекулах высокореакционноспособные эпоксидные и гидроксильные группы, способные в условиях формирования защитных покрытий взаимодействовать между собой с образованием сшитых структур в системе полимера, увеличивая при этом коррозионную стойкость покрытий на металлических поверхностях из стали 08кп.

Пленкообразующие композиции получали путем введения в раствор смолы Э-41р 10%-ного раствора *п*-аминофенола или олигогидроксиаминофенилена в диметилформамиде в диапазоне концентраций 0,5–5 мас.% с последующим перемешиванием до однородной массы. В качестве отвердителя пленкообразующих композиций использовали раствор низкомолекулярной полиамидной смолы в ксило-

ле (отвердитель марки Э-45 (ТУ 6-10-1429-79 с измен. № 2)) в количестве 14% от массы сухого остатка смолы. Из вышеуказанных растворов отливали пленки на металлические пластины из стали 08 кп. Отверждение модифицированных эпоксидиановых покрытий проводили при температуре 110°С 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. Прочность при ударе образцов покрытий оценивали с использованием прибора «Удар-Тестер» в соответствии со стандартом ISO 6272 и ГОСТ 4765-73. Твердость лакокрасочных покрытий определяли на маятниковом приборе (ISO 1522). Прочность покрытий при изгибе определяли с помощью устройства ШГ1 (ISO 1519, ГОСТ 6806-73) путем изгиба образца с покрытием вокруг испытательных цилиндров, начиная с больших диаметров, на угол 180°.

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

Содержание ОАФ, %	Твердость, отн.ед.	Адгезия к стали, балл.	Прочность при ударе, см
0,0	0,68	1	2,7
0,5	0,71	0	5,2
1,0	0,79	0	11,5
2,0	0,81	0	8,5
3,0	0,47	1	5,0
4,0	0,43	2	3,0
5,0	0,40	2	1,0

Как видно из данных таблицы, при температуре отверждения 110^0С полученных модифицированных композиций при содержании модификатора от 0,5 до 2,0% наблюдается улучшение твердости покрытий, адгезии и увеличение прочности при ударе.

Необходимо отметить, что на испытание защитных свойств покрытий в эксплуатационных условиях затрачивается достаточно продолжительное время, что зачастую не удовлетворяет ни разработчиков, ни производителей. Ускоренные же испытания позволяют получить информацию о стойкости покрытия в условиях его принудительного разрушения, моделирующего естественный механизм старения за достаточно короткий период испытаний. Одними из таких удобных приемов являются электрохимические методы [1].

Для оценки защитных свойств и выбора концентрации модификатора в полимерном покрытии в работе использовано изучение временной зависимости стационарного потенциала системы металл – по-

крытие и снятие анодных поляризационных кривых. Измерение потенциалов системы металл – покрытие проводили в 0,5% HCl при температуре 20 ± 2°С в шкале хлорсеребряного электрода сравнения в течение 24 часов, затем значения пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода.

Снятие анодных поляризационных кривых в 0,5% HCl проводили с использованием потенциостата ПИ–50–1 и программатора задающего напряжения ПР–8 в потенциостатическом режиме. Испытания проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке. Перед снятием анодной поляризационной кривой определяли величину равновесного потенциала системы металл – покрытие в течение 5 минут. Анодную поляризацию проводили в потенциостатическом режиме при ступенчатом изменении потенциала через 20 mВ с выдержкой тока при каждом потенциале в течение 1 мин.

Плотность тока коррозии ($i_{корр}$) в системе металл – покрытие определяли графически путем пересечения значения стационарного потенциала, измеренного в течение 24 ч, и прямолинейного участка анодной поляризационной кривой, который при необходимости экстраполировали [2].

Экспериментально установлено, что для образцов с эпоксидным полимерным покрытием значение стационарного потенциала принимает более электроположительное значение по сравнению с углеродистой сталью. С увеличением концентрации модифицирующей добавки *n*–аминофенола или его олигомера в покрытии смещение потенциала достигает 30 мВ.

Результаты изучения анодного поведения стали с исследуемым полимерным лакокрасочным покрытием в растворе 0,5% HCl показали, что для образцов пленкообразующих эпоксидиановых композиций с содержанием модификатора 0,5–5% в области потенциалов (–0,2–0,3) В наклоны тафелевских участков всех анодных кривых примерно одинаковы, что позволяет предположить, что механизм активного растворения железа в порах полимерного покрытия не изменяется, а торможение процесса обусловлено уменьшением эффективной поверхности растворяющегося металла.

Вводимый в эпоксидиановое покрытие органический модификатор (*n*–аминофенол, олигогироксиаминофенилен) имеет функциональные группы с атомами азота, содержащими неподеленные электронные пары, за счет которых облегчается его адсорбция на железе, которое относится к переходным металлам со свободной *d*-орбиталью. В присутствии *n*–аминофенола и олигомера на его основе в полимер-

ном покрытии уменьшается эффективная поверхность растворяющегося металла и тормозится анодный процесс.

Экстраполяция линейных участков поляризационных кривых до значения измеренного стационарного потенциала позволяет определить скорость коррозии.

Из полученных данных по определению стационарных потенциалов и скорости коррозии металла, можно сделать вывод, что полимерные эпоксидиановые покрытия без модификатора тормозят коррозию углеродистой стали 08 кп, которая в 0,5% HCl корродирует со скоростью 1,95 mA/см^2. Нанесение же пленкообразующей композиции эпоксидианового покрытия с содержанием модификатора *n*–аминофенола 0,5–5% снижает скорость коррозии стали в 1,1–2,2 раза, а в присутствии олигогидроксиаминофенилена в 3,2-4,5 раза.

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показали, что дополнительная оценка защитных свойств эпоксидиановых покрытий, формируемых на металлических поверхностях из низкосортной стали, 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 концентрации вводимого модификатора. Данные исследований позволили скорректировать состав покрытий для отдельных областей применения с целью достижения высокой степени защиты металлических поверхностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенова, И.В. Коррозия и защита от коррозии/ И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов; под ред. И.В. Семенова. – Москва: Физматлит, 2006. – 328 с.

2. Дамаскин, Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия: учебное пособие для хим. фак. университетов. – М: Высшая школа, 1987 – 295 с.