

А. Н. Потапчик, А. Л. Егорова

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь***БАРЬЕРНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ СИСТЕМ
«ЭПОКСИДНАЯ СМОЛА – АМИННЫЙ ОТВЕРДИТЕЛЬ»**

Аннотация. Изучены физико-механические и барьерные свойства непигментированных эпоксидных покрытий, предназначенных для антикоррозионной защиты металлов и сформированных из различных пленкообразующих систем на основе эпоксидных смол и аминных отвердителей. Барьерные свойства покрытий оценивали по характеру частотных зависимостей емкости и сопротивления окрашенных металлических пластин при контакте с 3%-ным водным раствором хлорида натрия, а также по величине смещения потенциала разомкнутой цепи с окрашенным электродом в сравнении с неокрашенным. Экспериментально установлено, что большее содержание гель-фракции характерно для покрытий, сформированных из низковязких пленкообразующих составов. Показано, что физико-механические и защитные свойства эпоксидных покрытий зависят от содержания функциональных групп в эпоксидной смоле и природы аминного отвердителя. Обнаружено, что для получения покрытий с лучшими свойствами предпочтительнее использовать аминные отвердители, которые характеризуются невысоким содержанием аминных групп и сниженной долей вторичных аминогрупп. Выявлена взаимосвязь между защитными свойствами покрытий и величинами водопоглощения. Предложено использовать изучение особенностей водопоглощения покрытий как простой экспресс-метод оценки их барьерных свойств. Рассмотрены технологические аспекты применения исследуемых составов при производстве антикоррозионных лакокрасочных материалов и показаны преимущества применения низковязких эпоксидных пленкообразующих систем, не содержащих инертных растворителей.

Ключевые слова: эпоксидная смола, аминный отвердитель, барьерные свойства, емкость покрытия, сопротивление покрытия, потенциал разомкнутой цепи, водопоглощение

Для цитирования: Потапчик, А. Н. Барьерные свойства пленкообразующих систем «эпоксидная смола – аминный отвердитель» / А. Н. Потапчик, А. Л. Егорова // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2021. – Т. 66, №2. – С. 169–179. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-169-179>

Alexander N. Potapchik, Anna L. Egorova

*Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus***BARRIER PROPERTIES OF “EPOXY RESIN – AMINE HARDENER” FILM-FORMING SYSTEMS**

Abstract. The article examines the physicochemical and barrier properties of non-pigmented epoxy coatings formed from various film-forming systems based on epoxy resins and amine hardeners. The barrier properties of the coatings were evaluated by the nature of the frequency dependencies of the capacitance and resistance of the painted metal plates in contact with a 3 % aqueous solution of sodium chloride, and also by the magnitude of the displacement of the open circuit potential of the painted electrode compared to unpainted. It was experimentally established that a higher content of gel fraction is observed for coatings formed from low-viscosity film-forming compositions. It is shown that the physicochemical and protective properties of epoxy coatings depend on the content of the functional groups in the epoxy resin and the nature of the amine hardener. It was found that to obtain coatings with better properties, it is preferable to use amine hardeners characterized by a low content of amine groups and a reduced proportion of secondary amino groups. A relationship was found between the protective properties of coatings and their water absorption. It is proposed to use the characteristics of water absorption of coatings as a simple method for assessing their barrier properties. The technological aspects of the use of the studied film-forming systems in the production of anticorrosive paints are considered. The advantages of using low viscosity epoxy film-forming systems without inert solvents are shown.

Keywords: epoxy resin, amine hardener, barrier properties, coating capacity, coating resistance, open circuit potential, water absorption

For citation: Potapchik A. N., Egorova A. L. Barrier properties of “epoxy resin - amine hardener” film-forming systems. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2021, vol. 66, no. 2, pp. 169–179 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-2-169-179>

Введение. К барьерным антикоррозионным лакокрасочным материалам относят такие материалы, в составе которых содержатся инертные пигменты, не оказывающие химического воздействия на протекание коррозионных процессов. Чаще всего такие материалы наносятся относительно толстым слоем и применяются для окрашивания бетона, металлоконструкций, включая внешние и внутренние поверхности резервуаров, трубопроводы. В рецептурах лакокрасочных материалов барьерного типа используется повышенное содержание пигментов, которые могут часто придавать покрытиям хорошую абразивную устойчивость и имеют относительно низкую стоимость. Достоинствами таких материалов является более высокий уровень экологичности, обусловленный отсутствием токсичных пигментов и пониженным содержанием летучих органических соединений.

Пленкообразователь, являясь одним из основных компонентов лакокрасочного материала, оказывает существенное влияние на многие свойства сформированного покрытия. Защитное действие барьерных лакокрасочных покрытий определяется совокупностью различных факторов, к числу которых относят: силу адгезии к окрашиваемой поверхности, изоляционную способность и электрохимические свойства покрытия [1]. Поэтому создание высокоэффективного барьерного лакокрасочного материала невозможно без использования пленкообразующей системы, обеспечивающей должный уровень адгезионных и изоляционных свойств.

Большую долю пленкообразующих систем антикоррозионных лакокрасочных материалов занимают эпоксидные смолы, которые имеют хорошую адгезию и устойчивы в различных агрессивных средах. Для формирования при комнатной температуре покрытий на основе жидких эпоксидных смол применяют отвердители, содержащие первичные и вторичные аминогруппы. Поэтому при разработке рецептур барьерных эпоксидных антикоррозионных лакокрасочных материалов с целью достижения необходимого комплекса технологических, физико-механических и защитных свойств, который отвечал бы особенностям эксплуатации разрабатываемого покрытия, внимание необходимо уделять выбору не только смолы, но и отвердителя.

Мировой промышленностью выпускается большое количество эпоксидных смол и отвердителей для различных областей применения. До настоящего времени не выработаны доступные подходы к достоверному прогнозированию свойств лакокрасочных покрытий на основании характеристик эпоксидных смол и отвердителей по отдельности. Исходя из этого уровень защитных и других свойств определяется путем испытаний каждого интересующего сочетания эпоксидной смолы и отвердителя [2–5].

Цель данной работы – определение уровня физико-механических и барьерных свойств эпоксидных покрытий, отвержденных различными отвердителями, и выбор наиболее подходящего сочетания смолы и отвердителя для создания на его основе высокоэффективного антикоррозионного лакокрасочного материала барьерного типа.

Достижение поставленной цели невозможно без использования достоверных способов оценки защитных свойств лакокрасочных покрытий. В литературе описаны визуальные, весовые, электрические, физические и аналитические методы [6–10]. Изучение литературных источников показало, что современным и информативным методом оценки защитных свойств полимерных покрытий является емкостно-омический (импедансный), более совершенная форма которого известна как импедансная спектроскопия [1, 11–12]. Данные методы основаны на исследовании электрохимических свойств исследуемой системы при пропускании через нее переменного тока различной частоты. Интерес также представляет сравнительно простая в аппаратном оформлении процедура измерения потенциала разомкнутой цепи, позволяющая оценивать термодинамическую устойчивость окрашенного металла [8].

Материалы и методы исследований. В ходе работы изучали доступные на рынке эпоксидные смолы на основе бисфенола А и эпихлоргидрина, используемые при производстве антикоррозионных лакокрасочных материалов (табл. 1).

В качестве отвердителей эпоксидных смол применяли различные соединения, содержащие аминные группы (табл. 2).

Покрытия формировали из составов (табл. 3) нанесением аппликатором (толщина мокрого слоя 200 мкм) на механически очищенные с помощью абразивной шкурки и обезжиренные металлические пластины из стали марки 08 кп с размерами 70 × 150 × 0,8 мм согласно

Таблица 1. Характеристики эпоксидных смол

Table 1. Characteristics of the epoxies

Эпоксидная смола	Тип смолы	Тип продукта	Массовая доля нелетучих веществ, %	Содержание эпоксидных групп, ммоль/г	Вязкость при 25 °С, Па·с
CHS Epoxy 210 (Spolchemie, Чехия)	Смола на основе бис-фенола А и эпихлоргидрина	Раствор в ксилоле	76,1	1,77	10,0
Э41 (ООО «НПК «Астат», Россия)		Раствор в смеси ксилола с ацетоном в соотношении 4:3 по массе	74,1	1,43	15,0
KER 215 (Kumho P&V, Корея)		Жидкая смола с активным монофункциональным разбавителем (C12-14 алкил глицидиловый эфир)	100	4,88	1,0

ГОСТ 9.402-2004 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей к окрашиванию», а также на стеклянные пластины с размерами 90×120×1,2 мм, подготовленные согласно ГОСТ 8832-76 «Материалы лакокрасочные. Методы получения лакокрасочного покрытия для испытаний». Составы для нанесения готовили смешением эпоксидной смолы с отвердителем, вводимым в стехиометрическом количестве, до полной однородности. (Под стехиометрическим количеством отвердителя в данной работе понимается масса отвердителя, рассчитанная по величинам содержания эпоксидных и аминных групп в продукте, выраженных в ммоль/г.)

В связи с изначально высокой вязкостью составов на основе эпоксидной смолы Э41 их дополнительно разбавляли небольшим количеством смеси ксилола с ацетоном в массовом соотношении 4:3 до вязкости 9–10 Па·с. В табл. 3 также представлены значения вязкости составов, рассчитанные на основании вязкостей отдельных компонентов и их массового содержания в смеси. Толщина покрытий после отверждения составляла 80–110 мкм. Все испытания проводили спустя 7 сут после нанесения.

Оценку физико-механических показателей сформированных покрытий осуществляли по стандартизированным методикам: твердость по ГОСТ 5233-89 «Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости по маятниковому прибору» с помощью маятникового прибора типа ТМЛ (маятник А (Кенига)), прочность при ударе – по ГОСТ 4765-73 «Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе», адгезию – по ГОСТ 1514-78 «Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии» методом решетчатых надрезов.

Содержание гель-фракции устанавливали экстракцией неадгезированных пленок спустя 7 сут после нанесения в экстракторе Соколета, в котором в качестве экстрагента использовали ацетон [13].

Таблица 2. Характеристики аминных отвердителей, используемых в работе

Table 2. Characteristics of the amine hardeners used in the research

Отвердитель	Состав промышленного продукта	Содержание аминных групп, ммоль/г	Вязкость при 25 °С, Па·с
ТЭПА	Тетраэтиленпентамин	22,33	0,25
ПЭПА	Полиэтиленполиамин	18,87	0,14
КСА 4103	Изофорондиамин, бензиловый спирт	5,22	3,00
Э-45	70%-ный раствор полиамидной смолы в ксилоле	3,06	0,50

Таблица 3. Характеристика исследуемых составов

Table 3. A description of the studied film-forming systems

№ состава	Компоненты пленкообразующей системы		Количество компонентов в составе		Расчетная вязкость при 25 °С, Па·с
	эпоксидная смола	отвердитель	эпоксидная смола, %	отвердитель, %	
1	CHS Epoxy 210	ПЭПА	91,42	8,58	9,16
2		ТЭПА	92,66	7,34	9,28
3		Э-45	63,35	36,65	7,43
4		КСА 4103	74,68	25,32	7,59
5	Э41	ПЭПА	92,96	7,04	8,38
6		ТЭПА	93,98	6,02	8,47
7		Э-45	68,15	31,85	7,09
8		КСА 4103	78,50	21,50	7,17
9	KER 215	ПЭПА	79,45	20,55	0,85
10		ТЭПА	82,07	17,93	0,85
11		Э-45	38,54	61,46	2,23
12		КСА 4103	51,68	48,32	0,76

Определение водопоглощения проводили на свободных пленках в 3%-ном водном растворе NaCl весовым методом по истечении 7 сут после нанесения [13].

В качестве одного из критериев оценки барьерных свойств покрытий использовали характер частотных зависимостей емкости и сопротивления систем «окрашенная металлическая пластина – электролит». Численные значения емкости и сопротивления определяли по расчетному $I-V$ -методу [9]. Аппаратурное оформление данного метода включает осциллограф, генератор сигналов различной частоты и резисторы с известным сопротивлением. Область испытания на покрытие ограничивали полипропиленовым цилиндром с внутренним диаметром 3 см и высотой 6 см, наполненным 3%-ным раствором NaCl. Измерения выполняли в частотном диапазоне 10^2 – 10^5 Гц. Вывод о барьерных свойствах покрытия делали на основании анализа характера частотных зависимостей емкости и сопротивления: малые и неизменные значения емкости при выраженной зависимости сопротивления от частоты тока свидетельствуют о сплошности и слабом набухании покрытия в исследуемой среде. Если значения емкости велики и значительно зависят от частоты, а сопротивление при этом снижено, то исследуемое покрытие характеризуется слабыми барьерными свойствами.

Другим критерием оценки барьерных свойств покрытий служил потенциал разомкнутой цепи (V_{pc} , мВ), который определяли с помощью потенциостата-гальваностата Р-2Х относительно хлоридсеребряного электрода сравнения после выдержки металлических пластин с нанесенными на них покрытиями в 3%-ном водном растворе NaCl в течение 24 ч. Смещение потенциала в более положительную область свидетельствует о приобретении окрашенным металлическим электродом большей термодинамической устойчивости в исследуемой среде по сравнению с неокрашенным электродом. Величину смещения потенциала разомкнутой цепи ΔV_{pc} , мВ, рассчитывали по формуле

$$\Delta V_{pc} = V_{pc}^{o.M} - V_{pc}^M, \quad (1)$$

где $V_{pc}^{o.M}$ – значение потенциала разомкнутой цепи для окрашенного металла, мВ; V_{pc}^M – значение потенциала разомкнутой цепи для неокрашенного металла, мВ.

Чем больше ΔV_{pc} , тем большую термодинамическую устойчивость имеет металл с нанесенным на него покрытием, то есть тем выше защитные свойства у такого покрытия.

Результаты и их обсуждение. Физико-механические свойства покрытий. В табл. 4 приведены физико-механические свойства покрытий, сформированных из исследуемых составов.

Из всех определенных в работе физико-механических свойств наибольший интерес представляет адгезия, в меньшей степени – прочность при ударе. Твердость при определенных условиях

может отражать степень отверждения покрытий, но ее значения чувствительны к состоянию поверхности: наличие неровностей, шероховатости, липкой пленки отвердителя и т. д.

Покрытия, сформированные отвердителями ПЭПА и ТЭПА, имеют высокие показатели твердости (0,61–0,75 отн. ед.), но низкие показатели адгезии (2–3 балла) и прочности при ударе (до 10 см). На поверхности данных покрытий наблюдалась липкая пленка, образованная вследствие побочного процесса карбонизации с участием аминов, влаги и углекислого газа воздуха. Хорошая твердость и низкая прочность при ударе покрытий, отвержденных ПЭПА и ТЭПА, может быть объяснена слабой кинетической гибкостью макромолекул, что обусловлено малым расстоянием между реакционноспособными группами в молекулах данных отвердителей и, как следствие, высокой плотностью сшивок в эпоксидном полимере.

Т а б л и ц а 4. Физико-механические свойства исследуемых покрытий

Table 4. Physico-mechanical properties of the studied coatings

Смола	Отвердитель	ПЭПА	ТЭПА	Э-45	КСА 4103
<i>Твердость, отн. ед.</i>					
CHS Ероху 210		0,72	0,61	0,54	0,17
Э41		0,69	0,64	0,47	0,17
KER 215		0,75	0,70	0,54	0,40
<i>Прочность при ударе, см</i>					
CHS Ероху 210		5	5	90	100
Э41		10	5	65	100
KER 215		<5	<5	100	25
<i>Адгезия, балл</i>					
CHS Ероху 210		3	2	1	1
Э41		3	3	1	1
KER 215		2	1	1	1

Покрyтия, отвержденные полиамидным отвердителем Э-45, характеризуются хорошей адгезией (не более 1 балла), прочностью при ударе 65–100 см и имеют твердость 0,47–0,54 отн. ед.

У покрытий с отвердителем КСА 4103 наблюдается более низкие значения твердости (0,17–0,40 отн. ед.) при максимальных показателях адгезии (не более 1 балла) и прочности при ударе (не менее 100 см). Исключение составляет пленкообразующая система KER 215–КСА 4103,

для которой значение последнего показателя равно 25 см, что может быть связано с повышенной жесткостью эпоксидного полимера, обусловленной высоким содержанием эпоксидных групп в смоле KER 215 и наличием в структуре отвердителя КСА 4103 шестичленного цикла [14].

Таким образом, только покрытия, сформированные с помощью отвердителей Э-45 и КСА 4103, сочетают хорошую адгезию и прочность при ударе.

Полнота протекания химической реакции при пленкообразовании может быть оценена по содержанию гель-фракции в покрытиях, что дает представление о степени конверсии эпоксидных и аминных групп. В табл. 5 приведены значения содержания гель-фракции в покрытиях на основе исследуемых пленкообразующих систем.

Из табл. 5 видно, что содержание гель-фракции во всех покрытиях более 75 % и возрастает в ряду СНS Ероху 210, Э-41, KER 215. В этом же ряду уменьшается вязкость соответствующих композиций (см. табл. 3). Так, составы №9–12 на основе низковязкой смолы KER 215 формируют покрытия, гель-фракция которых более 86 %, в то время как степень сшивки покрытий на основе более вязких смол в сочетании со всеми исследуемыми отвердителями менее 86 %. Следовательно, более высокая степень сшивки наблюдается при формировании покрытий на основе композиций с изначально меньшей вязкостью, так как в них значительно позже проявляются диффузионные ограничения, связанные со снижением подвижности молекул в процессе отверждения.

Для проверки этого предположения на основании данных табл. 3 и 5 построена диаграмма рассеяния (рис. 1) для взаимосвязи содержания гель-фракции в покрытии от вязкости состава и рассчитан коэффициент корреляции Пирсона, который оказался равен 0,79, что говорит о достаточно высокой силе связи между указанными переменными [15].

Таким образом, установлено, что на содержание гель-фракции в исследуемых покрытиях влияние оказывает вязкость композиции «эпоксидная смола – отвердитель».

Электрохимические свойства исследуемых покрытий. На рис. 2 представлены частотные зависимости логарифма емкости систем «окрашенная металлическая пластина – электролит», сформированных из исследуемых составов.

Анализ характера частотных зависимостей емкости показывает, что значения емкостей исследуемых систем находятся в диапазоне от 10^{-10} до 10^{-5} Ф. Практически полное постоянство значений емкости сохраняют системы, включающие покрытия, отвержденные Э-45 и КСА 4103. Это свидетельствует о хороших барьерных свойствах данных покрытий. Несколько сниженными барьерными свойствами обладают покрытия на основе составов

Таблица 5. Содержание гель-фракции в покрытиях на основе исследуемых составов

Table 5. The gel fraction content in coatings based on the studied film-forming systems

Отвердитель Смола	ПЭПА	ТЭПА	Э-45	КСА 4103
	Содержание гель-фракции, %			
СНС Ероху 210	79,0	77,3	85,0	74,7
Э41	82,7	83,0	85,7	77,5
KER 215	86,5	92,9	93,6	88,8

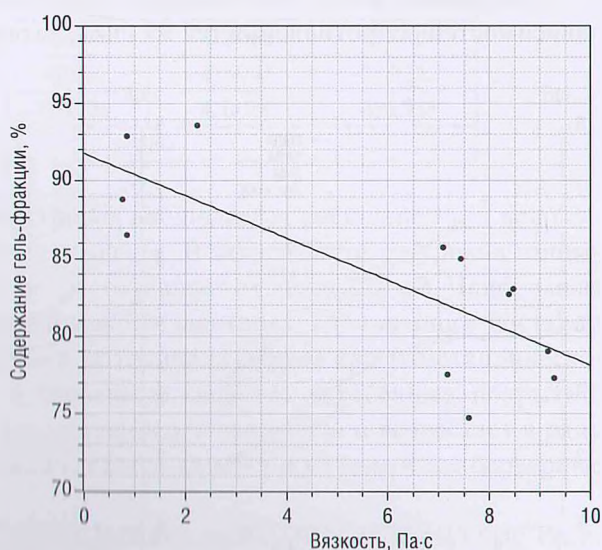


Рис. 1. Диаграмма рассеяния для взаимосвязи содержания гель-фракции в покрытии и вязкости состава

Fig. 1. Scattering diagram for the relationship between the content of the gel fraction in the coating and the viscosity of the composition

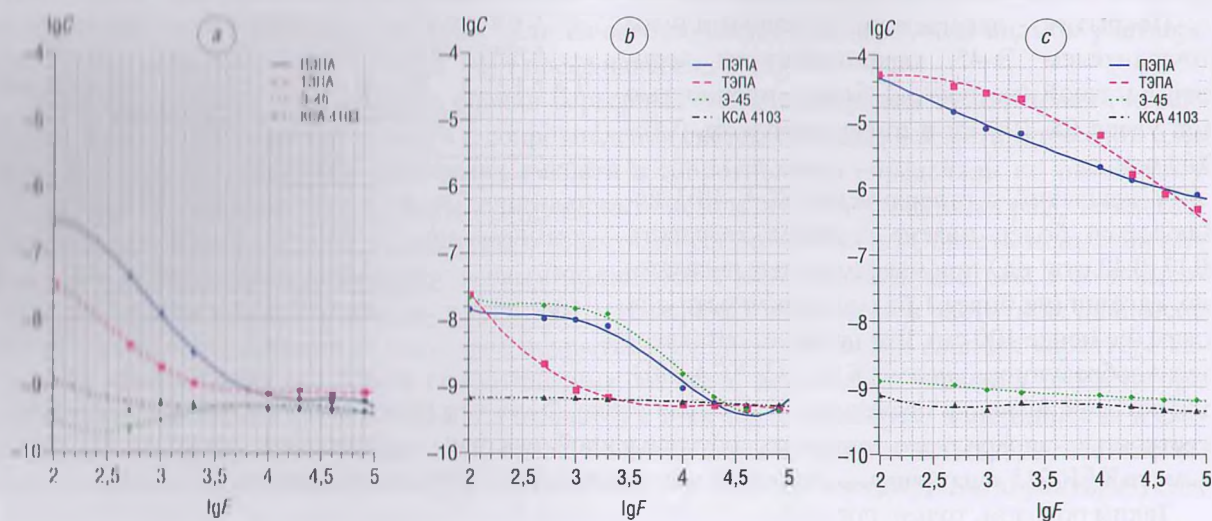


Рис. 2. Частотные зависимости емкости систем «окрашенная металлическая пластина–электролит»: составы на основе смолы CHS Epoxy 210 (a), Э41 (b), KER 215 (c)

Fig. 2. Frequency dependencies of the capacitance of the “painted metal plate – electrolyte” systems: compositions based on CHS Epoxy 210 (a), E41 (b), KER 215 (c) resins

Э41–ПЭПА, Э41–Э45, что проявляется в повышенных начальных значениях емкостей и их уменьшении с ростом частоты переменного тока (рис. 2, b). Системы с покрытиями на основе составов CHS Epoxy 210–ПЭПА, CHS Epoxy 210–ТЭПА, Э41–ТЭПА, KER 215–ПЭПА, KER 215–ТЭПА, имеющие еще более выраженные частотные зависимости значений емкостей, обладают плохими изоляционными свойствами, что также было подтверждено визуальным наблюдением очагов коррозии на окрашенных металлических пластинах.

Таким образом, по значениям емкостей при частоте переменного тока 100 Гц (начальная граница частотного диапазона измерений) исследованные системы можно разделить на три группы:

1) с однозначно хорошими барьерными свойствами (емкость 10^{-10} – 10^{-9} Ф) – составы № 3, 4, 8, 11, 12;

2) с плохими барьерными свойствами (емкость 10^{-7} – 10^{-5} Ф) – составы № 1, 9, 10;

3) системы, занимающие промежуточное значение (емкость 10^{-8} Ф), – составы № 2, 5, 6, 7.

Следующим шагом исследования барьерных свойств покрытий являлся анализ частотных зависимостей сопротивления тех же систем (рис. 3).

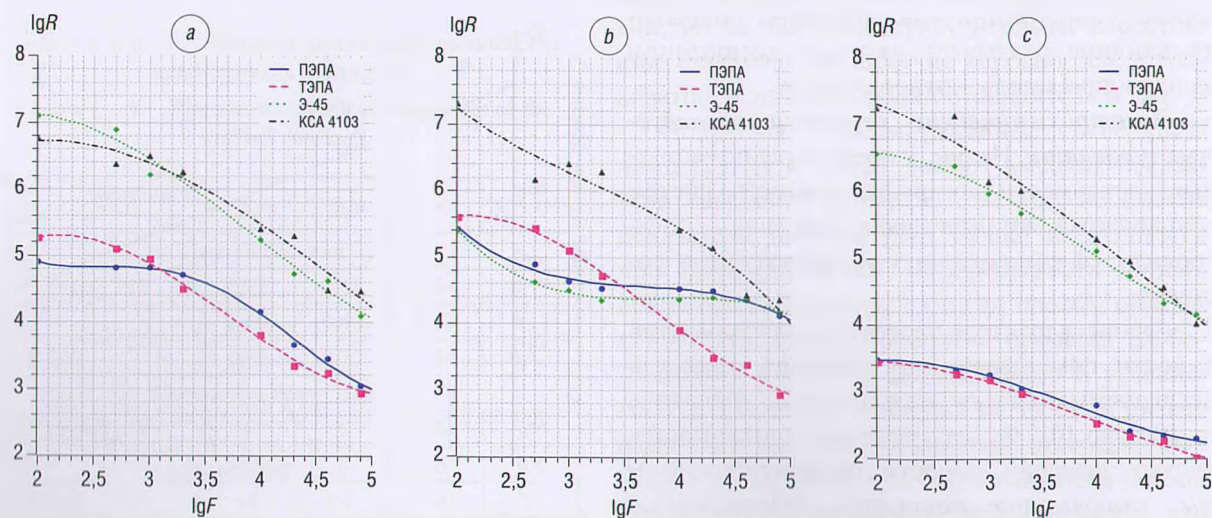


Рис. 3. Частотные зависимости сопротивления систем «окрашенная металлическая пластина – электролит»: составы на основе смолы CHS Epoxy 210 (a), Э41 (b), KER 215 (c)

Fig. 3. Frequency dependencies of the resistance of the “painted metal plate – electrolyte” systems: compositions based on CHS Epoxy 210 (a), E41 (b), KER 215 (c) resins

Из рис. 3 видно, что значения сопротивления систем находятся в диапазоне от 10^2 до 10^7 Ом. Хорошие изоляционные свойства показывают все покрытия, отвержденные КСА 4103 и Э-45 (за исключением состава Э41–Э45), указанные системы имеют сопротивление 10^4 – 10^7 Ом. На графике частотной зависимости сопротивления у систем с плохими барьерными свойствами наблюдается плато в области низких частот (100–1000 Гц) и в целом сниженное сопротивление. Это характерно для систем СНС Ероху 210–ПЭПА, СНС Ероху 210–ТЭПА, Э41–ТЭПА КЕР 215–ПЭПА и КЕР 215–ТЭПА, имеющих сопротивление 10^2 – 10^5 Ом. Системы Э41–ПЭПА, Э41–Э45 занимают промежуточное значение и характеризуются сопротивлением 10^4 – 10^5 Ом.

Путем анализа частотных зависимостей емкости и сопротивления замечено, что барьерные свойства покрытий, отверждаемых ПЭПА и ТЭПА, ухудшаются при возрастании содержания эпоксидных групп в смоле. Наблюдаемая закономерность, возможно, связана с возрастающей скоростью отверждения при переходе к эпоксидным смолам с большим содержанием эпоксидных групп. Увеличение скорости экзотермической реакции повышает температуру пленкообразующей системы, что при повышении вязкости системы вследствие образования макромолекул может привести к образованию локальных перегревов и, как следствие, образованию дефектов различной природы. Следует отметить, что неоднородное по объему системы быстрое возрастание молекулярной массы и вязкости является причиной снижения термодинамической совместимости компонентов, что может вызывать фазовое разделение в системе [14].

Системы с отвердителем КСА 4103 независимо от эпоксидной смолы, на которой они сформированы, имеют частотные зависимости, характерные для покрытий с хорошими барьерными свойствами. Покрытия, отвержденные Э-45, имеют практически аналогичные свойства, исключение составляет система Э41–Э45, характеризующаяся большей емкостью и меньшим сопротивлением.

Другим методом исследования защитных свойств эпоксидных покрытий являлось определение потенциала разомкнутой цепи V_{pc} , мВ. В табл. 6 представлены значения V_{pc} после 24 ч воздействия 3%-ного водного раствора NaCl.

Таблица 6. Потенциал разомкнутой цепи исследуемых покрытий относительно хлорсеребряного электрода сравнения

Table 6. The open circuit potential of the studied coatings vs silver/silver chloride reference electrode

Смола \ Отвердитель	ПЭПА	ТЭПА	Э-45	КСА 4103
	V_{pc} , мВ/ ΔV_{pc} , мВ			
СНС Ероху 210	-510/70	-485/95	-412/168	-454/126
Э41	-530/50	-490/90	-435/145	-358/222
КЕР 215	-475/105	-460/120	-420/160	-395/185
Неокрашенный металл	-580			

Как видно из табл. 6, для всех окрашенных электродов наблюдается смещение V_{pc} в положительную сторону по сравнению с неокрашенным электродом. В зависимости от уровня защитных свойств покрытий величина смещения потенциала составляет от 50 до 222 мВ. Наибольшее смещение, равное 222 мВ, наблюдалось для металлического электрода, окрашенного составом Э41–КСА 4103. Замечено, что на величину смещения потенциала окрашенного металлического электрода влияние оказывают сила адгезии и барьерные свойства нанесенных покрытий. Так, величина смещения потенциала зависит от применяемого отвердителя и возрастает в ряду ПЭПА, ТЭПА, Э-45, КСА 4103, в этом же ряду увеличивается адгезия и улучшаются барьерные свойства покрытий.

Анализируя наблюдаемые закономерности, можно сделать вывод, что на барьерные свойства эпоксидных покрытий большое влияние оказывает природа применяемого аминного отвердителя: строение его молекул, включая расстояние между атомами азота, служащими при отверждении узлами образующейся пространственной сетки, и непосредственно содержание аминных групп. Применяемые отвердители содержат в своей структуре первичные и вторичные аминогруппы, причем соотношение между группами существенно различается, что оказывает

влияние на механизм отверждения и особенности образующейся сетки. Изофорондиамин, входящий в КСА 4103, содержит только первичные аминогруппы, а увеличение доли вторичных аминогрупп происходит в ряду Э-45, ТЕПА, ПЭПА. В этом же ряду наблюдается ухудшение защитных свойств покрытий, что может указывать на наличие взаимосвязи между долей вторичных аминогрупп в аминном отвердителе и защитными свойствами эпоксидных покрытий.

Водопоглощение исследуемых покрытий. На рис. 4 представлены графики зависимости водопоглощения покрытий на основе исследуемых составов от времени испытания.

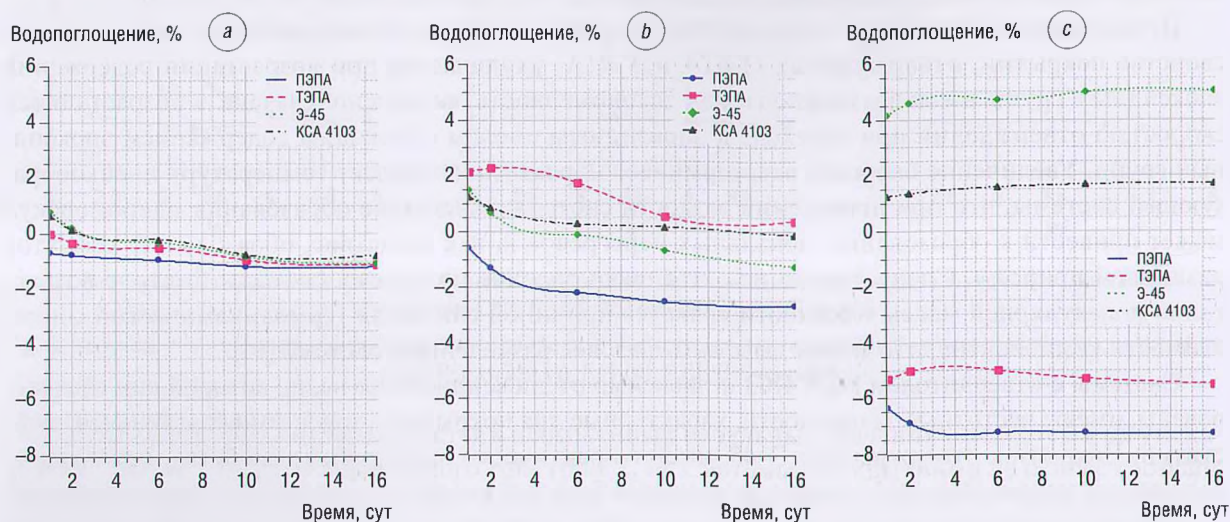


Рис. 4. Зависимость водопоглощения покрытий от времени испытания: составы на основе смолы CHS Epoxy 210 (a), Э41 (b), KER 215 (c)

Fig. 4. Dependence of water absorption of coatings on test time: compositions based on CHS Epoxy 210 (a), Э41 (b), KER 215 (c) resins

По величине водопоглощения покрытия на основе исследуемых пленкообразующих систем разделяются на две группы:

- 1) покрытия с отрицательным водопоглощением;
- 2) покрытия с положительным значением водопоглощения.

К первой группе относятся покрытия на основе составов ПЭПА–CHS 210, ПЭПА–Э41, ПЭПА–KER 215, ТЭПА–CHS 210, ТЭПА–KER 215. Для покрытий, сформированных из составов КСА 4103–CHS 210, Э-45–CHS 210, Э-45–Э41, КСА 4103–Э41 величина водопоглощения в начальный период была положительной, но достигла отрицательных значений спустя 6–16 сут испытаний. Снижение величины водопоглощения во всех случаях происходит, скорее всего, за счет деструкции макромолекул и вымывания дефектных слоев вследствие физико-химического взаимодействия со средой. Ко второй группе относятся покрытия на основе составов ТЭПА–Э41, Э45–KER 215, КСА 4103–KER 215, из которых Э45–KER 215 и КСА 4103–KER 215 в процессе испытания не демонстрировали снижения водопоглощения или его значительного увеличения, что говорит об их стабильности в водном растворе соли.

Анализ особенностей водопоглощения показал, что наибольшую гидрофобность в водном растворе NaCl имеют покрытия на основе составов Э45–KER 215 и КСА 4103–KER 215. Из данной пары покрытий малым значением водопоглощения (1,73 %) выделяется пленкообразующая система КСА 4103–KER 215.

Данные, полученные по определению водопоглощения, согласуются с особенностями частотных зависимостей емкости и сопротивления: покрытия с отрицательным водопоглощением имеют частотные зависимости емкости и сопротивления, характерные для покрытий с плохими барьерными свойствами. Поэтому изучение особенностей водопоглощения покрытий можно рассматривать как простой экспресс-метод оценки их барьерных свойств.

Выбор системы смола – отвердитель для создания лакокрасочного материала барьерного типа. Помимо непосредственно физико-механических и защитных свойств покрытий не меньшее значение имеют технологические свойства смеси эпоксидной смолы и отвердителя, а также удобство работы с ней. Известно, что в барьерных лакокрасочных материалах используется повышенное содержание пигментов, что может вызывать технологические трудности в процессе производства и нанесения материала по причине его высокой вязкости, вызванные высокой степенью наполнения. Вязкость может быть снижена различными путями: применением растворителей, повышением температуры, использованием низковязкого пленкообразующего вещества. Последний путь видится более оптимальным с точки зрения защитных свойств покрытий, так как исключаются возможные проявления негативного влияния растворителей на свойства формируемых покрытий: ухудшение адгезии из-за адсорбции растворителя на активных центрах поверхности окрашиваемого металла [16]; возникновение пор и пузырей в покрытии, вызванное испарением растворителя в процессе высыхания; повышенное водопоглощение и проницаемость покрытий из-за наличия остаточных растворителей, особенно при увеличении их толщины, что характерно для покрытий барьерного типа.

По данным табл. 1 видно, что эпоксидная смола KER 215 имеет наименьшую вязкость, равную 1 Па·с, а содержащийся в составе растворитель является активным, то есть он способен химически взаимодействовать с отвердителем и входит в структуру образующегося полимера. Следовательно, малая вязкость данной смолы позволит в случае необходимости использовать значительно меньшее количество инертных растворителей и разбавителей.

Анализируя полученные результаты, можно заключить, что наилучшим из всех исследованных в данной работе сочетаний смол и отвердителей для изготовления антикоррозионного лакокрасочного материала является эпоксидная смола KER 215 с аминным отвердителем КСА 4103 (состав № 12). Покрытия на основе данного состава, демонстрируя достаточный уровень физико-механических свойств, имеют лучшие защитные свойства, что подтверждено анализом частотных зависимостей емкости и сопротивления, определением потенциала разомкнутой цепи и изучением особенностей их водопоглощения.

Заключение. Установлено, что на барьерные свойства эпоксидных покрытий влияет как содержание аминных групп в отвердителе, так и величина содержания эпоксидных групп в эпоксидной смоле. Экспериментально обнаружено, что при отверждении аминными отвердителями с большим содержанием аминокгрупп эпоксидных смол с большим содержанием эпоксидных групп формирующиеся покрытия имеют плохие физико-механические и защитные свойства, что может быть вызвано перегревом и фазовым расслоением таких пленкообразующих систем. Замечено, что при увеличении доли вторичных аминокгрупп в аминном отвердителе происходит ухудшение защитных свойств эпоксидных покрытий.

Подтверждена информативность метода анализа частотных зависимостей емкости и сопротивления при оценке барьерных свойств покрытий на основе различных сочетаний эпоксидных смол и отвердителей. Показано, что применение полиамидного отвердителя Э-45 и аминного отвердителя КСА 4103 позволяет получить покрытия с наилучшими защитными свойствами.

Обнаружено, что содержание гель-фракции в отвержденных покрытиях зависит от вязкости пленкообразующей системы.

Экспериментально показано, что полимерные пленки с плохими барьерными свойствами имеют отрицательное водопоглощение, которое может быть обусловлено деструкцией макромолекул и вымыванием дефектных слоев. Поэтому изучение особенностей водопоглощения покрытий может служить простым экспресс-методом оценки их барьерных свойств и стабильности в выбранной жидкой среде.

Доказано, что эпоксидная пленкообразующая система, состоящая из эпоксидной смолы KER 215 и отвердителя КСА 4103, имеет оптимальное сочетание технологических, физико-механических и защитных свойств из всех исследованных в данной работе пленкообразующих систем, что делает ее лучшим выбором для создания барьерных антикоррозионных лакокрасочных материалов.

Список использованных источников

1. Розенфельд, И.Л. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия / И.Л. Розенфельд, Ф.И. Рубинштейн. – М.: Химия, 1980. – 200 с.
2. Получение нового материала на основе эпоксидных олигомеров для формирования защитного антикоррозионного покрытия / А.В. Пестов [и др.] // Журн. приклад. химии. – 2020. – Т. 93, №3. – С. 385–391.
3. Зиганшина, М.Р. Влияние отвердителей на антикоррозионные свойства эпоксидных покрытий / М.Р. Зиганшина, Ф.А. Конов, А.В. Вахин // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2013. – Т. 16, № 11. – С. 228–229.
4. Галкина, Ю.В. Отвердители для эпоксидных систем / Ю.В. Галкина // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2016. – № 10. – С. 19–21.
5. Влияние отвердителей на микроструктуру и свойства модифицированного эпоксидного связующего для топливостойкого покрытия / В.А. Кузнецова [и др.] // Все материалы. – 2012. – № 11. – С. 38–41.
6. Методы оценки противокоррозионной эффективности лакокрасочных покрытий / А.В. Сороков [и др.] // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т. 15, №24. – С. 68–75.
7. Murray, J.N. Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals: an update. Part I: Introduction and generalities regarding electrochemical testing of organic coatings. / J.N. Murray // *Progress in Organic Coatings*. – 1997. – Vol. 30, iss. 4. – P. 225–233. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(96\)00677-7](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(96)00677-7)
8. Electrochemical Evaluation Technologies of Organic Coatings [Electronic Resource]. – Mode of access: <https://www.intechopen.com/books/coatings-and-thin-film-technologies/electrochemical-evaluation-technologies-of-organic-coatings> – Date of access: 07.06.2020.
9. Murray, J.N. Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals: an update. Part II: Single test parameter measurements. / J.N. Murray // *Progress in Organic Coatings*. – 1997. – Vol. 31, iss. 3. – P. 255–264, [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(97\)00084-2](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(97)00084-2)
10. Murray, J.N. Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals: an update. Part III: Multiple test parameter measurements. / J.N. Murray // *Progress in Organic Coatings*. – 1997. – Vol. 31, iss. 4. – P. 375–391, [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(97\)00099-4](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(97)00099-4)
11. Loveday, D. Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy. Part 1: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy / D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers // *JCT Coatings Tech*. – 2004. – № 1. – P. 46–52.
12. Barsoukov, E. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications / E. Barsoukov, J. Ross Macdonald. – John Wiley & Sons, 2005. – 595 p. <https://doi.org/10.1002/0471716243>
13. Карякина, М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Карякина. – М.: Химия, 1988. – 272 с.
14. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю.С. Зайцев [и др.]. – Киев: Наук. думка, 1990. – 200 с.
15. Гайдышев, И.П. Анализ и обработка данных / И.П. Гайдышев. – СПб.: Питер, 2001. – 752 с.
16. Дринберг, А.С. Антикоррозионные грунтовки / А.С. Дринберг, Э.Ф. Ицко, Т.В. Калининская. – СПб.: ООО «НИПРОИНС ЛКМ и П с ОП», 2006. – 168 с.

References

1. Rozenfel'd I. L., Rubinshtejn F. I. *Anticorrosion Primers and Inhibited Coatings*. Moscow, Khimiya Publ., 1980. 200 p. (in Russian).
2. Pestov A. V., Osipova V. A., Koryakova O. V., Gorbunova T. I., Smirnov S. V., Veretennikova I. A. Obtaining a new material based on epoxy oligomers to form a protective anti-corrosion coating. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2020, vol. 93, no. 3, pp. 400–405. <https://doi.org/10.1134/s107042722003012x>
3. Ziganshina M. R., Konov F. A., Vahin A. V. The effect of hardeners on the anticorrosive properties of epoxy coatings. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University*, 2013, vol. 16, no. 11, pp. 228–229 (in Russian).
4. Galkina Yu. V. Hardeners for epoxy systems. *Lakokrasochnye materialy i ih primenenie = Russian Coating Journal*, 2016, no. 10, pp. 19–21 (in Russian).
5. Kuznecova V. A., Deev I. S., Kondrashov E. K., Kuznecov G. V. The effect of hardeners on the microstructure and properties of the modified epoxy binder for a fuel-resistant coating. *All Materials*, 2012, no.11, pp. 38–41 (in Russian).
6. Sorokov A. V., Stepin S. N., Kayumov A. A., Sitnov S. A., Kuznecova O. P. Methods for assessing the anticorrosive effectiveness of paint coatings. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University*, 2012, vol. 15, no. 24, pp. 68–75 (in Russian).
7. Murray J.N. Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals: an update. Part I: Introduction and generalities regarding electrochemical testing of organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 1997, vol. 30, iss. 4, pp. 225–233. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(96\)00677-7](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(96)00677-7)
8. *Electrochemical Evaluation Technologies of Organic Coatings*. Available at: <https://www.intechopen.com/books/coatings-and-thin-film-technologies/electrochemical-evaluation-technologies-of-organic-coatings> (accessed 7 June 2020).
9. Murray J.N. Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals: an update. Part II: Single test parameter measurements. *Progress in Organic Coatings*, 1997, vol. 31, iss. 3, pp. 255–264. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(97\)00084-2](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(97)00084-2)

10. Murray J.N. Electrochemical test methods for evaluating organic coatings on metals: an update. Part III: Multiple test parameter measurements. *Progress in Organic Coatings*, 1997, vol. 31, iss. 4, pp. 375–391. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(97\)00099-4](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(97)00099-4).
11. Loveday D., Peterson P., Rodgers B. Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy. Part I: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy. *JCT Coatings Tech*, 2004, no. 1, pp. 46–52.
12. Barsoukov E., Ross Macdonald J. *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications*. John Wiley & Sons, 2005. 595 p. <https://doi.org/10.1002/0471716243>
13. Karyakina M.I. *Testing of Paints and Coatings*. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 272 p. (in Russian).
14. Zajcev Yu. S., Kochergin Yu. S., Pakter M. K., Kucher R.V. *Epoxy Oligomers and Adhesive Compositions*. Kiev, Naukova dumka Publ, 1990, 200 p. (in Russian).
15. Gaidyshev I.P. *Analysis and Data Processing*. St. Petersburg, Piter Publ., 2001. 752 p. (in Russian).
16. Drinberg A. S., Icko E. F., Kalinskaya T.V. *Anticorrosion Primers*. St. Petersburg, OOO “NIPROINS LKM i P s OP” Publ., 2006. 168 p. (in Russian).

Информация об авторах

Потапчик Александр Николаевич – аспирант, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). <https://orcid.org/0000-0002-8409-2955>. E-mail: alexander.potapchik@mail.ru

Егорова Анна Леонидовна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: a_l_egorova@mail.ru

Information about the authors

Alexander N. Potapchik – Postgraduate Student, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str. 220006, Minsk, Republic of Belarus). <https://orcid.org/0000-0002-8409-2955>. E-mail: alexander.potapchik@mail.ru

Anna L. Egorova – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Department of Polymer Composite Materials, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str. 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a_l_egorova@mail.ru