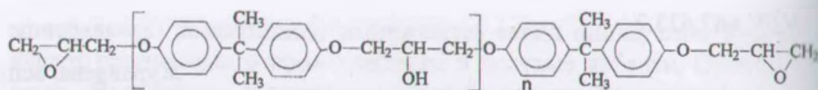


Журавлева, асп.;  
Н.П.Иванова, доц., канд. хим. наук;  
Т.А.Жарская, доц., канд. техн. наук;  
М.В.Аганская, студ.;  
Э.Т.Крутько, проф., д-р техн. наук  
(БГТУ, г.Минск)

## **ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ОТ ПОД- ПЛЕНОЧНОЙ КОРРОЗИИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ЭПОК- СИДИАНОВЫМИ ОЛИГОМЕРАМИ**

Среди известных средств защиты металлов от коррозии наиболее распространены лакокрасочные покрытия. Обычно создание рецептур пленкообразующих композиций, подготовка поверхности металла, технология нанесения и отверждения полимерных покрытий в совокупности представляет собой достаточно сложную многофакторную задачу. Кроме того на испытания защитных свойств покрытий 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 испытаний возможно использовать электрохимические методы [1].

Целью данного исследования являлась разработка экспресс-метода, пригодного для сравнительной оценки эффективности защиты металлических поверхностей от подпленочной коррозии новыми эпоксидиановыми пленкообразующими композициями. Объектом исследования являлась промышленно производимая эпоксидиановая смола Э-41 в растворе (Э-41р) (ТУ 6-10-607-78), представляющая собой раствор смолы Э-41 с массовой долей  $(66 \pm 2) \%$  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 при изготовлении лакокрасочных материалов для получения покрытий различного целевого назначения. Смола Э-41р относится к среднемoleкулярным (мол. масса 900–2000) эпоксидным диановым смолам. Ее плотность —  $(1,03–1,06) \text{ г/см}^3$ . Продукт сополиконденсации низкомолекулярной эпоксидной смолы Э-40 с дифенилолпропаном изображается следующей формулой:



Пленкообразующие модифицированные композиции получали путем введения в смолу Э-41р 10%-ного раствора имидосодержащего модификатора в диметилформамиде (ДМФА) в диапазоне концентраций 0,5–5 мас. % с последующим перемешиванием до однородной массы. Использовали отвердитель марки Э-45 (ТУ 6-10-1429-79 с измен. № 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.

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).

Для оценки защитных свойств и выбора оптимальной концентрации модификатора в полимерном покрытии предложен электрохимический метод - путем изучения временной зависимости стационарного потенциала системы углеродистая сталь – покрытие и снятия поляризационных кривых. Измерение потенциалов системы металл – покрытие в 3% водном растворе NaCl проводили при температуре 20°C в шкале хлорсеребряного электрода сравнения в течение 24 часов, затем значения пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода.

Снятие анодных поляризационных кривых в 3% водном растворе NaCl проводили с использованием потенциостата ПИ-50-1 и программатора, задающего напряжения ПР-8. Испытания проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке.

Для нанесения лаковых покрытий использовали пластинки из углеродистой стали 08кп толщиной 0,8–1,0 мм, размером 15×70 мм. Для повышения защитной способности покрытия в Э-41р с отвердителем вводили модификатор в концентрации 0,5–5 мас. %.

Подготовку поверхности подложки осуществляли механическим (шлифование) и химическим (обезжиривание) способами. Края образ-

цов защищали исследуемыми пленкообразующими эпоксидными композициями.

Лаковые композиции наносили в один слой ручным способом (окрашивание кистью), толщина покрытия составляла 20–25 мкм, сушку покрытий производили при 110°C в течение 140 мин. Перед электрохимическими исследованиями образцы обезжировали ацетоном и высушивали на воздухе.

В качестве имидосодержащего модификатора эпоксидиановой смолы Э-41р использовали раствор олигомалеимидогидрокси-фенилена (ОМИГФ) в диметилформамиде [2].

Эффективность защитного действия формируемых из эпокси-диановых модифицированных композиций покрытий на субстратах из низкосортной стали, оценивали по скорости растворения металла без покрытия, с немодифицированным и с лаковым покрытием имидосодержащей эпоксидиановой композиции. При этом использовали временную зависимость стандартного потенциала системы углеродистая сталь- покрытие путем снятия поляризационных кривых.

Выбор олигомалеимидогидроксифенилена (ОМИГФ) в качестве модификатора эпоксидиановой смолы Э-41р обусловлен его химическим строением: наличием ароматической полисопряженной системы в структуре молекул, а также реакционноспособных малеимидных и гидроксильных групп. ОМИГФ хорошо растворим в полярных апротонных растворителях. Следует отметить, что исходная эпоксидиановая смола хорошо совмещается с растворами ОМИГФ в ДМФА и в этилцеллозольве. Композиции не расслаиваются при длительном хранении и хорошо формируются в пленочные покрытия. Поскольку эпоксидные олигомеры взаимодействуют с аминогруппами полиамидной смолы (отвердителя) еще на стадии формирования покрытия, они, практически не участвуют в образовании адгезионной связи с металлической поверхностью защищаемого изделия. Введение в состав эпоксидиановой композиции ОМИГФ, содержащего адгезионно-активные функциональные группы –ОН, двойные связи пятичленного малеимидного цикла, обладающих за счет ненасыщенности, повышенной адгезионной прочностью к металлическим субстратам, ароматические полисопряженные фрагменты молекул олигомера, проявляющие высокую адсорбционную активность по отношению к металлам и их оксидам, термическую стабильность, а также способность гидроксильных групп ОМИГФ химически взаимодействовать с гидроксильными и эпоксидными функциональными группами эпокси-дианового олигомера, формируя дополнительно наряду с отвердителем трехмерную сетчатую структуру полимерного покрытия в процессе горячего отверждения, позволяют в совокупности получить более густосшитую сетку в полимерном покрытии, снизить дефектность

в пленке покрытия за счет уплотнения и увеличить адгезию к металлическим поверхностям. Можно предположить, что в защитной пленке формируемого покрытия структурообразование происходит более эффективно, в системе полимера формируются полисопряженные участки с повышенной адгезией к защищаемой поверхности за счет молекул ОМИГФ. К тому же при высоких температурах отверждения не исключена вероятность дополнительного структурирования путем раскрытия двойных связей малеимидных циклов с одновременным взаимодействием с амино- и амидогруппами полиамидной смолы (отвердителем).

Исходя из полученных экспериментальных результатов, можно сделать вывод, что полимерные лакокрасочные покрытия на основе эпоксидиановой смолы, модифицированной олигогидрокси-малеимидофениленом, тормозят коррозию углеродистой стали в значительно большей степени, чем немодифицированные эпоксидиановые покрытия. Ускоренные испытания коррозионной стойкости защитных покрытий с помощью разработанного электрохимического метода при изучении временной зависимости стационарного потенциала системы сталь-лаковые покрытия и снятия поляризационных кривых в 3%-ном водном растворе NaCl показали, что использование имидосодержащих эпоксидиановых композиций, содержащих 3 мас. % олигоимида-модификатора снижает скорость коррозии защищаемого металла в 7,3 раза. Кроме того при модификации эпоксидиановой смолы Э-41р растворимым имидосодержащим олигоимидом получают покрытия с улучшенными эксплуатационными свойствами: их твердость возрастает с 0,66 до 0,82 (отн. ед.), адгезия к стали до 0 (балл), прочность при ударе увеличивается почти в 8 раз по сравнению с соответствующими характеристиками защитных лаковых покрытий немодифицированного эпоксидианового олигомера.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 1980. 200 с.
- 2 Паушкин Я. М. // Доклады АН БССР. 1974. Т. 18. № 6. С. 530–533.