

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)

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Статья посвящена разработке и исследованию новых пленочных материалов на основе эпоксидных смол с улучшенными свойствами. Оценка защитных свойств определяется электрохимическими, а также физико-механическими методами исследования, 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. Эпоксидные материалы обладают превосходными эксплуатационными свойствами, благодаря чему они нашли применение для получения высококачественных защитных покрытий.

Лакокрасочные материалы на основе эпоксидных олигомеров используют для получения ответственных покрытий различного назначения, химически стойких, водостойких, электроизоляционных и теплостойких покрытий. Их характеризует высокая адгезия к металлическим и неметаллическим поверхностям, стойкость к действию воды, щелочей, кислот, ионизирующих излучений, малая пористость, незначительная влагопоглощаемость и высокие диэлектрические показатели [1].

Вместе с тем имеется ряд нерешенных вопросов по улучшению защитных свойств лакокрасочных материалов на основе эпоксидных смол, которые ограничивают их более широкое использование в авиационной технике, а также в машино- и судостроении [2].

Химическое строение эпоксидных смол дает широкие возможности для регулирования их свойств путем введения модифицирующих добавок, что позволяет добиться максимального соответствия получаемого материала предъявляемым требованиям.

Основная часть. Целью данной работы являлась разработка и исследование новых пленочных материалов на основе эпоксидных диа-

новых смол с улучшенными защитными свойствами.

Объектом исследования была промышленно производимая эпоксидная 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 для изготовления лакокрасочных материалов различного целевого назначения. Смола Э-41р относится к среднемoleкулярным (мол. масса 900–2000) эпоксидным диановым смолам. Ее плотность – 1,03–1,06 г/м³. Продукт сополиконденсации низкомолекулярной эпоксидной смолы Э-40 с дифенилпропаном изображается формулой, представленной на схеме 1.

Физико-химические показатели смолы Э-41р приведены в табл. 1.

В качестве модифицирующего компонента применяли *n*-аминофенол (ПАФ):

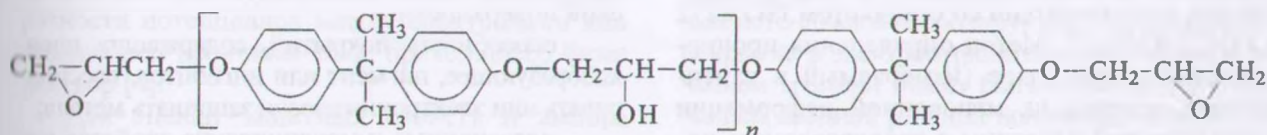
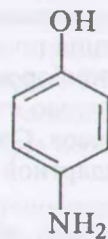


Схема 1

Физико-химические показатели смолы Э-41р

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)°С, 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

Известно, что аминофенолы являются ингибиторами коррозии. Наличие в молекуле *n*-аминофенола ароматического кольца и функциональных амидных и гидроксильных групп обуславливает принципиальную возможность использования этого соединения в качестве модификатора эпоксидного олигомера, позволяющего увеличить коррозионную стойкость покрытия.

Пленкообразующие композиции получали путем введения в Э-41р 10%-ного раствора *n*-аминофенола в диметилформамиде 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 измен. № 2) – раствор низкомолекулярной полиамидной смолы в ксилоле – в количестве 14% от массы сухого остатка смолы. Из вышеуказанных растворов отливали пленки на различные подложки. Отверждение модифицированных эпоксидиановых композиций 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. Сущность метода заключается в нанесении на готовое покрытие решетчатых надрезов с помощью прибора «Адгезиметр РН» и визуальной оценке состояния покрытия после ударного воздействия прибором «Удар-Тестер», оказываемого на обратную сторону пластины в месте нанесения надрезов. Состояние покрытий сравнивают со стандартной классификацией, измеряют 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 об-

разец 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.

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°. На одном из диаметров цилиндров покрытие либо трескается, либо рвется, либо отслаивается. В этом случае лакокрасочное покрытие имеет эластичность предыдущего диаметра испытательного цилиндра прибора, на котором оно не разрушается. Отсчет ведется в радиусах изгиба в миллиметрах.

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

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

- электрохимические и изоляционные свойства покрытий;
- способность пленок замедлять диффузию и перенос коррозионных агентов к металлической поверхности;
- способность покрытий, содержащих пленкообразующее, пигмент или ингибитор, пассивировать или электрохимически защищать металл;
- адгезионные и механические свойства покрытий.

Таблица 2

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

Содержание ПАФ, %	Твердость, отн. ед.	Адгезия к стали, баллы	Прочность при ударе, см
0,0	0,66	1	2,5
0,5	0,69	0	5,0
1,0	0,73	0	10,5
2,0	0,70	0	7,5
3,0	0,67	1	3,0
4,0	0,63	2	6,0
5,0	0,47	2	1,0

Все эти свойства связаны между собой и оказывают друг на друга взаимное влияние. Ухудшение, например, 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 [3].

Нанесение лакокрасочных покрытий – один из самых распространенных и надежных способов защиты металлических поверхностей от коррозии и придания декоративной отделки поверхности.

Известно, что на испытание защитных свойств покрытий в эксплуатационных условиях уходит много времени, что не удовлетворяет требованиям ни разработчиков, ни производителей. 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.

Электрохимические методы основаны на измерении электрических параметров электрохимических явлений, возникающих в исследуемом растворе. Такое измерение осуществляют с помощью электрохимической ячейки, представляющей собой сосуд с исследуемым раствором, в который помещены электроды. Электрохимические процессы в растворе сопровождаются появлением или изменением разности потенциалов между электродами или изменением величины тока, проходящего через раствор [4].

Для оценки защитных свойств и выбора концентрации модификатора в полимерном покрытии в работе использовано изучение вре-

менной зависимости стационарного потенциала системы металл – покрытие и снятие анодных поляризационных кривых. Измерение потенциалов системы металл – покрытие проводили в 0,5% HCl при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в шкале хлорсеребряного электрода сравнения в течение 24 ч, 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 мин. Анодную поляризацию проводили в потенциостатическом режиме при ступенчатом изменении потенциала через 20 мВ с выдержкой тока при каждом потенциале в течение 1 мин.

По наклону тафелевского участка поляризационной кривой в координатах $E - \lg i$ определяли значение коэффициента b [5]:

$$b = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F}$$

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

Зависимости стационарного потенциала системы металл – покрытие в течение 24 ч представлены на рис. 1. Смещение значений стационарных потенциалов корродирующих систем основа – покрытие в электроотрицательную сторону с течением времени может быть обусловлено облегчением анодной реакции ионизации металла ввиду влагонепроницаемости покрытия и повышения его проводимости.

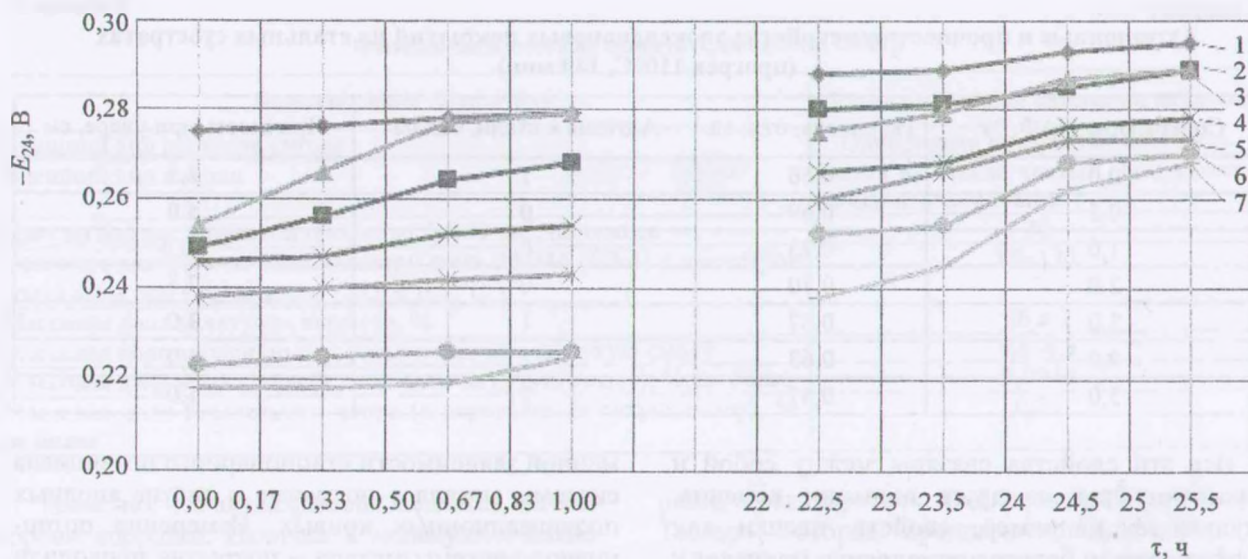


Рис. 1. Зависимости стационарного потенциала системы основа – покрытие в 0,5% HCl:
 1 – углеродистая сталь 08кп; 2 – углеродистая сталь 08кп – ЛКП + 0,5% модификатора;
 3 – углеродистая сталь 08кп – ЛКП + 1% модификатора; 4 – углеродистая сталь 08кп – ЛКП + 2% модификатора;
 5 – углеродистая сталь 08кп – ЛКП + 3% модификатора; 6 – углеродистая сталь 08кп – ЛКП + 4% модификатора;
 7 – углеродистая сталь 08кп – ЛКП + 5% модификатора

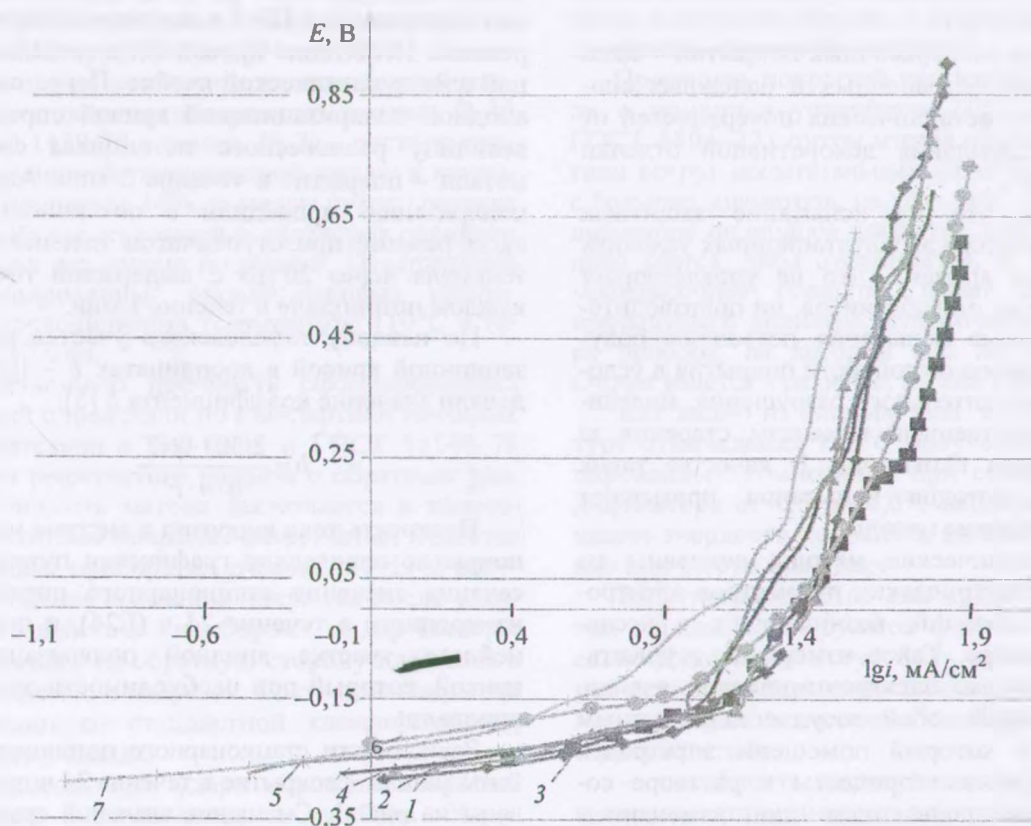
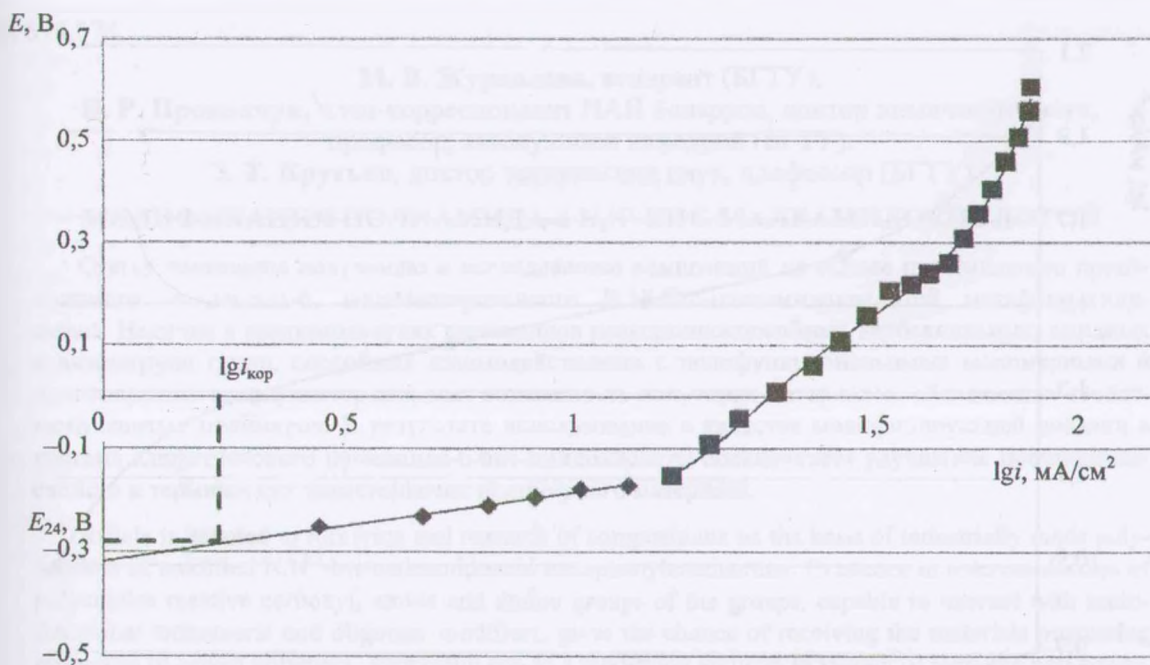


Рис. 2. Потенциостатические поляризационные кривые в полулогарифмических координатах:
 1 – основа (сталь 08кп); 2 – сталь 08кп – ЛКП + 0,5% модификатора;
 3 – сталь 08кп – ЛКП + 1% модификатора; 4 – сталь 08кп – ЛКП + 2% модификатора;
 5 – сталь 08кп – ЛКП + 3% модификатора; 6 – сталь 08кп – ЛКП + 4% модификатора;
 7 – сталь 08кп – ЛКП + 5% модификатора



$$E_{24} = -0,275 \text{ В}; i_{\text{кор}} = 1,62 \text{ mA/cm}^2, t = 19^\circ\text{C}$$

Рис. 3. Анодная поляризационная кривая. Образец – основа (сталь 08 кп) + 1% модификатора

Для образцов с эпоксидным полимерным покрытием стационарный потенциал принимает более электроположительное значение по сравнению с углеродистой сталью. С увеличением концентрации модифицирующей добавки *n*-аминофенола в покрытии смещение потенциала достигает 30 мВ.

Результаты по исследованию анодного поведения стали с исследуемым полимерным лакокрасочным покрытием в растворе 0,5% HCl представлены на рис. 2.

Для образцов с ЛКП с содержанием модификатора 0,5–5,0% в области потенциалов –0,2–0,3 В наклоны тафелевских участков всех анодных кривых примерно одинаковы (табл. 3). Это позволяет предположить, что механизм активного растворения железа в порах полимерного покрытия не изменяется, а торможение процесса

обусловлено уменьшением эффективной поверхности растворяющегося металла.

Вводимый в покрытие органический модификатор *n*-аминофенол имеет две функциональные группы с атомами, 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 в полимерном покрытии уменьшается эффективная поверхность растворяющегося металла и тормозится анодный процесс.

Экстраполяция линейных участков поляризационных кривых (рис. 3) до значения измеренного стационарного потенциала позволяет определить скорость коррозии.

В табл. 3 приведены стационарные потенциалы и скорости коррозии систем металл – покрытие.

Таблица 3

Стационарные потенциалы и скорость коррозии системы сталь 08 кп – эпоксидное покрытие в 0,5% HCl

Исследуемый образец	$E, \text{ В}$	$\lg i, \text{ mA/cm}^2$	$i, \text{ mA/cm}^2$	$b, \text{ В}$	Процент модификатора
Углеродистая сталь 08кп	–0,288	0,29	1,95	0,1346	–
Углеродистая сталь 08кп – ЛКП + 0,5М	–0,28	0,24	1,74	0,1130	0,5
Углеродистая сталь 08кп – ЛКП + 1,0М	–0,275	0,21	1,62	0,0978	1
Углеродистая сталь 08кп – ЛКП + 2,0М	–0,266	0,18	1,51	0,0911	2
Углеродистая сталь 08кп – ЛКП + 3,0М	–0,26	0,15	1,41	0,0572	3
Углеродистая сталь 08кп – ЛКП + 4,0М	–0,252	0,11	1,29	0,0434	4
Углеродистая сталь 08кп – ЛКП + 5,0М	–0,238	–0,05	0,89	0,0328	5

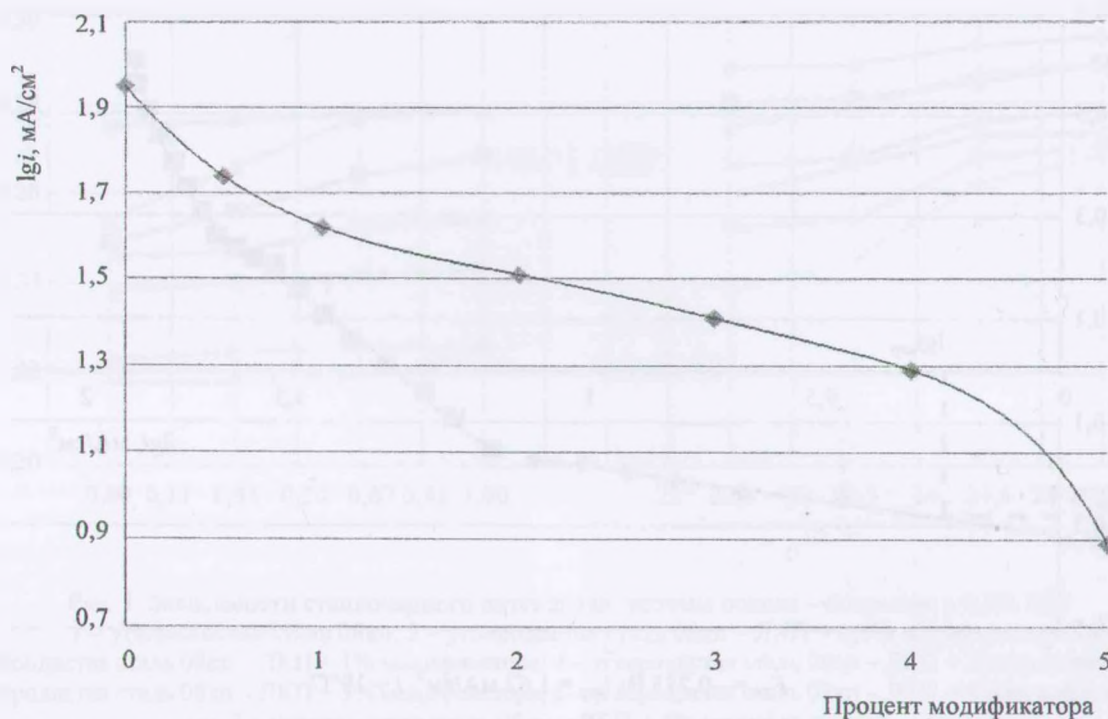


Рис. 4. Зависимость тока коррозии от процентного содержания модификатора

Из полученных данных можно сделать вывод, что полимерные покрытия тормозят коррозию углеродистой стали 08 кп, которая в 0,5% HCl корродирует со скоростью 1,95 mA/cm². Нанесение эпоксидного полимерного покрытия с содержанием модификатора *n*-аминофенола 0,5–5,0% снижает скорость коррозии стали в 1,1–2,2 раза.

С увеличением концентрации модификатора *n*-аминофенола в полимерном покрытии повышается коррозионная стойкость системы, при этом плотности тока коррозии уменьшаются (рис. 4), а поляризационные кривые сдвигаются в область меньших токов.

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что полимерные лакокрасочные покрытия на основе эпоксидных смол тормозят коррозию углеродистой стали.

Заключение. Введение модификатора *n*-аминофенола с концентрацией 0,5–5,0 мас. % в полимерное эпоксидное покрытие позволяет повысить коррозионную стойкость системы в 0,5% HCl, при этом плотность тока коррозии стали 08кп уменьшается с 1,95, до 0,89 mA/cm², а поляризационные кривые сдвигаются в область меньших токов. Нанесение эпоксидного полимерного покрытия с модификатором в количестве 5% снижает скорость коррозии углеродистой стали марки 08кп в 0,5% HCl в 2,2 раза. При добавлении 0,5–2,0% модификатора также наблюдается улучшение физико-механических характеристик (улучшается прочность, адгезия и твердость покрытий).

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 концентрации вводимого модификатора. Данные исследований позволили скорректировать состав покрытия для отдельных областей применения с целью достижения высокой степени защиты металлических поверхностей.

Литература

1. Ли, Х. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Х. Ли, К. Невилл. – М.: Энергия, 1973. – 268 с.
2. Киреева, В. Г. Лакокрасочные материалы на основе эпоксидных смол / В. Г. Киреева. – М.: НИИТЭХИМ, 1992. – 48 с. – (Обзорная информация / Сер. «Лакокрасочная промышленность»).
3. Розенфельд, И. Л. Ингибиторы коррозии / И. Л. Розенфельд. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
4. Семенова, И. В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов; под ред. И. В. Семенова. – М.: Физматлит, 2006. – 328 с.
5. Дамаскин, Б. Б. Электрохимия: учеб. пособие / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий. – М.: Высшая школа, 1987. – 295 с.

Поступила 27.02.2013