

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ ИМИДОСОДЕРЖАЩИЙ ОЛИГОМЕР – ЭФФЕКТИВНЫЙ МОДИФИКАТОР ЭПОКСИДИАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

© Э.Т.Крутько¹, М.В.Журавлева¹, Н.П.Иванова¹, Н.Р.Прокопчук¹,
К.В.Вишневский¹, М.В.Попов², А.Г.Баннов², Ю.Л.Крутский²

¹Белорусский государственный технологический университет, Минск

²Новосибирский государственный технический университет

E-mail: ela_krutko@mail.ru

Поступило в Редакцию 10 апреля 2014 г.

Изучена возможность использования растворимого полифункционального имидосодержащего олигомера (олигоmaleимидогидроксифенилена) в качестве модификатора эпоксидиановой смолы Э-41р. Установлено, что введение в эпоксидную композицию от 1.0 до 3.0 мас% данного модификатора приводит к увеличению твердости, прочности при ударе, адгезии и коррозионной стойкости имидосодержащих эпоксидиановых покрытий на стальных поверхностях, т.е. улучшает их эксплуатационные свойства.

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

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

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

Так, лакокрасочные материалы на основе эпоксидных смол широко применяются в судостроении, в нефтегазовой промышленности для защиты оборудования и трубопроводов, эксплуатируемых в контакте с нефтью, нефтепродуктами, водными средами, растворами солей, кислот и щелочей.

Несмотря на высокие адгезионные свойства покрытий, формируемых на основе эпоксидных смол, возможно дальнейшее увеличение из адгезионной прочности, стойкости к воде и другим агрессивным средам.

Известно, что на испытания защитных свойств покрытий в эксплуатационных условиях уходят годы, что не удовлетворяет 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.

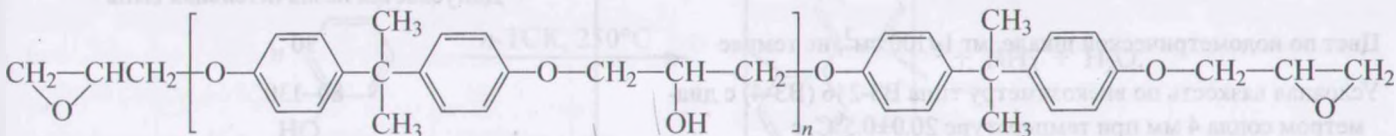
Защитные свойства лакокрасочных покрытий определяются суммой физико-химических свойств, которые могут быть сведены к четырем характеристикам [1]: 1) электрохимические и изоляционные свойства покрытий, 2) способность пленок замедлять диффузию и перенос коррозионных реагентов к металлической поверхности, 3) способность покрытий пассивировать или электрохимически защищать металл, 4) адгезионные и механические свойства покрытий.

Целью данной работы являлась разработка и исследование новых пленкообразующих композиций на основе эпоксидных диановых смол, обеспечивающих формирование покрытий с улучшенными защитными свойствами.

Экспериментальная часть

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 от-



Физико-химические показатели смолы Э-41р приведены в табл. 1. Пленкообразующие имидосодержащие композиции получали путем введения в смолу Э-41р 10%-ного раствора модификатора в диметилформамиде в интервале концентраций 0,5–5 мас% с последующим перемешиванием до однородной массы. Использовали отвердитель марки Э-45 (ТУ 6-10-1429–79 с изм. № 2) – раствор низкомолекулярной полиамидной смолы в ксилоле – в количестве 14% от массы сухого остатка смолы. Из указанных растворов отливали пленки на различные подложки (стеклянные и из углеродистой стали). Отверждение модифицированных эпоксидиановых композиций проводили при 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 визуальной оценке состояния покрытия после ударного воздействия прибором Удар-Тестер на обратную сторону пластины в месте нанесения надрезов. Состояние покрытий сравнивали со стандартной классификацией, адгезионная прочность измерялась в баллах.

Прочность при ударе образцов покрытий оценивали с использованием прибора Удар-Тестер, предназначенного для контроля ударной прочности полимерных, порошковых и лакокрасочных покрытий, в соответствии с ISO 6272 и ГОСТ 4765–73. Метод основан на мгновенной деформации металлической пластины (измеряется в сантиметрах) с лакокрасочным покрытием при свободном падении груза на образец.

носится к среднемолекулярным (молекулярная масса 900–2000) эпоксидным диановым смолам, ее плотность $1.03\text{--}1.06\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Продукт сополиконденсации низкомолекулярной эпоксидной смолы Э-40 с дифенилолпропаном отвечает следующей формуле:

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 оптимальной концентрации модификатора в полимерном покрытии изучали временную зависимость стационарного потенциала системы углеродистая сталь–покрытие и регистрировали поляризационные кривые. Измерение потенциалов системы металл–покрытие в 3%-ном водном растворе NaCl проводили при 20°C в шкале хлорсеребряного электрода сравнения в течение 24 ч, затем значения пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода.

Регистрацию анодных поляризационных кривых в 3%-ном водном растворе NaCl проводили с исполь-

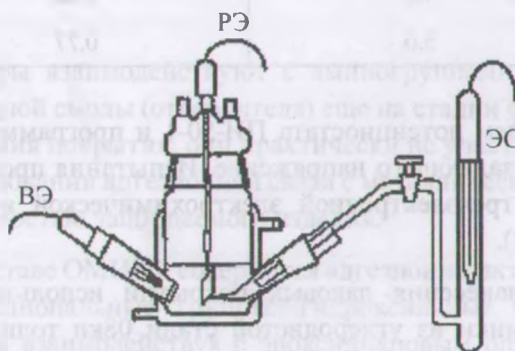


Рис. 1. Электрохимическая ячейка ЯСЭ-2. РЭ – рабочий электрод (углеродистая сталь 08кп с полимерным покрытием), ВЭ – вспомогательный электрод (платина), ЭС – электрод сравнения (хлорсеребряный электрод).

Таблица 1
Физико-химические показатели смолы Э-41р

| Показатель | Норма по высшей категории качества |
|---|--|
| Внешний вид раствора смолы | Однородная прозрачная жидкость |
| Внешний вид пленки | Налив на стекле чистый. Допускается незначительная сыпь |
| Цвет по иодометрической 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 хлорид-иона (в пересчете на сухую смолу), %, не более | 0.0045 |
| Массовая доля омыляемого хлора (в пересчете на сухую смолу), %, не более | 0.25 |

Таблица 2
Адгезионные и прочностные свойства эпоксидиановых покрытий на стальных субстратах (прогрев 110°С, 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 |

зованием потенциостата ПИ-50-1 и программатора ПР-8, задающего напряжение. Испытания проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке (рис. 1).

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 (обез-

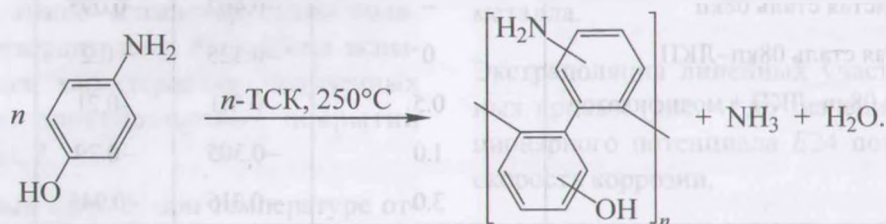
жиривание) способами. Края образцов защищали исследуемыми пленкообразующими эпоксидными композициями.

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

В качестве модификатора эпоксидиановой смолы Э-41р использовали раствор олигомалеимидогидроксифенилена (ОМИГФ) в диметилформамиде.

Синтез ОМИГФ осуществляли трехстадийным способом. На первой стадии синтезировали олигоаминогидроксифенилен из *n*-аминофенола в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты. В колбу, снабженную мешалкой, термометром,

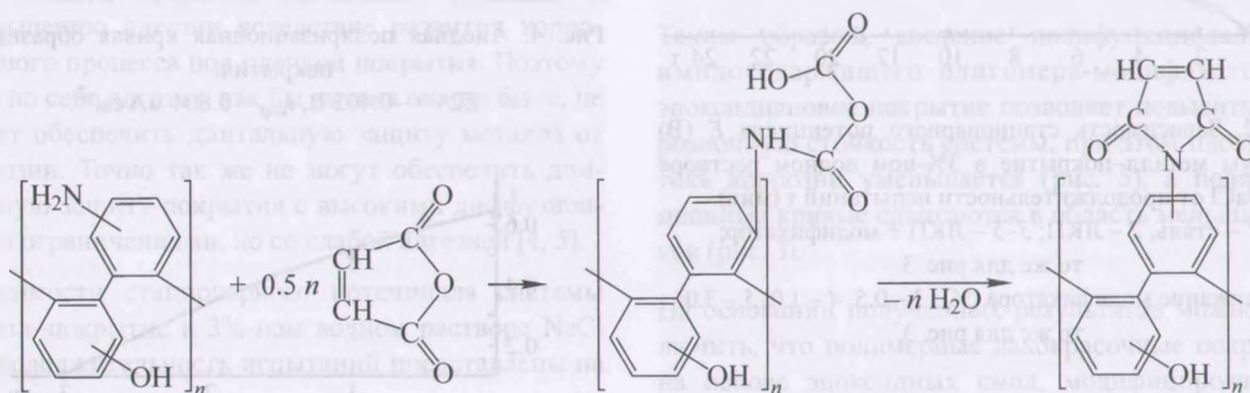
обратным холодильником, загружали *n*-аминофенол и 7 мас% *n*-толуолсульфокислоты. Реакцию проводили в расплаве при 250°C в течение 6 ч в среде азота [2]:



Продукт выделяли из реакционной массы экстракцией ДМФА с последующим переосаждением в диэтиловый эфир, промывали 10%-ным водным раствором аммиака и дистиллированной водой для окончательного удаления непрореагировавшего мономера. Отмытый олигомер сушили в вакуумном сушильном шкафу при 60°C до постоянной массы. Полученное соединение представляет собой порош-

кообразный продукт черного цвета. Выход 70–80%.

Далее осуществляли взаимодействие олигоаминогидроксифенилена с малеиновым анггидридом (вторая стадия) с образованием олигоамидокислоты, которую затем подвергали дегидроциклизации (третья стадия) в имидизующей смеси, состоящей из бензола, уксусного анггидрида и пиридина [3]:



Обсуждение результатов

Выбор 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. Олигомалеимидогидроксифенилен хорошо растворим в полярных апротонных растворителях, термодинамически совместимых с эпоксидиановой смолой. Экспериментально установлено, что исходная эпоксидиановая смола хорошо совмещается с растворами ОМИГФ. Композиции не расслаиваются при длительном хранении и хорошо формируются в пленочные покрытия. Поскольку токсичные оли-

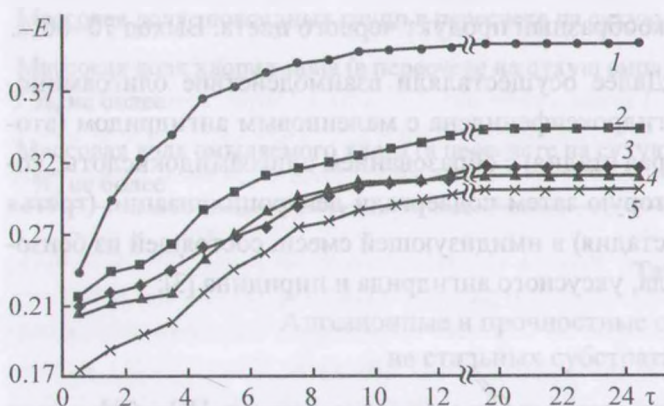
гомеры взаимодействуют с аминогруппами полиамидной смолы (отвердителя) еще на стадии формирования покрытия, они практически не участвуют в образовании адгезионной связи с металлической поверхностью защищаемого изделия.

В составе ОМИГФ содержатся адгезионно-активные функциональные группы: гидроксильные (химически взаимодействуя с эпоксидиановым олигомером, формируют трехмерную сетчатую структуру полимерного покрытия в процессе горячего отверждения), двойные связи пятичленного малеинимидного цикла (обладают повышенной адгезионной прочностью к металлическим субстратам), ароматические полисопряженные фрагменты молекул оли-

Таблица 3

Скорость коррозии железа в 3%-ном водном растворе NaCl

| Образец | Содержание модификатора, % | E , В | $\lg i$ | i , $\text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$ | b , В |
|---|----------------------------|---------|---------|--------------------------------------|---------|
| Углеродистая сталь 08кп | – | –0.402 | –0.095 | 0.804 | –0.21 |
| Углеродистая сталь 08кп–ЛКП | 0 | –0.325 | –0.2 | 0.631 | –0.12 |
| Углеродистая сталь 08кп–ЛКП + модификатор | 0.5 | –0.311 | –0.21 | 0.617 | –0.11 |
| | 1.0 | –0.305 | –0.29 | 0.51 | –0.10 |
| | 3.0 | –0.316 | –0.945 | 0.11 | –0.08 |

Рис. 2. Зависимость стационарного потенциала E (В) системы металл–покрытие в 3%-ном водном растворе NaCl от продолжительности испытаний τ (мин).

1 – сталь, 2 – ЛКП; 3–5 – ЛКП + модификатор; то же для рис. 3.

Содержание модификатора (%): 3 – 0.5, 4 – 1.0, 5 – 3.0; то же для рис. 3.

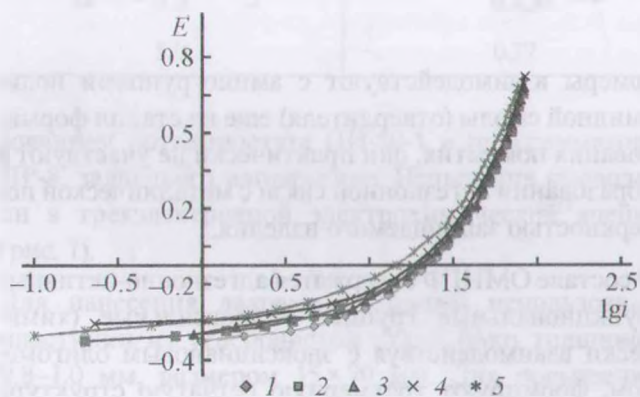


Рис. 3. Потенциостатические поляризационные кривые в полулогарифмических координатах.

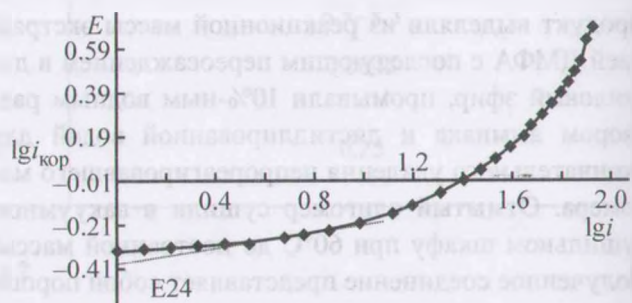
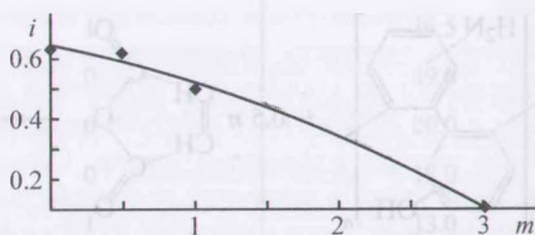
 E – потенциал (В), i – плотность тока ($\text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$); то же для рис. 4.

Рис. 4. Анодная поляризационная кривая образца без покрытия.

 $E_{24} = -0.402$ В, $i_{\text{кор}} = 0.804$ $\text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$.Рис. 5. Зависимость тока коррозии i ($\text{мА}\cdot\text{см}^{-2}$) от содержания модификатора m (%) в покрытии.

гомера (проявляют высокую адсорбционную активность по отношению к металлам и их оксидам). По этой причине введение в состав эпоксидиановой композиции ОМИГФ позволяет 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 фор-

мируются 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). Результаты испытаний механических характеристик полученных имидосодержащих эпоксиэпидиановых покрытий представлены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, при температуре отверждения 110°C полученных модифицированных композиций при содержании модификатора от 1.0 до 3.0 мас% 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, барьерных свойств покрытия немедленно приведет к уменьшению адгезии вследствие развития коррозионного процесса под пленкой покрытия. 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 [4, 5].

Зависимости стационарного потенциала системы металл–покрытие в 3%-ном водном растворе NaCl от продолжительности испытаний представлены на рис. 2.

Смещение значения стационарных потенциалов корродирующих систем металл–покрытие в электроотрицательную сторону может быть обусловлено анодной реакцией ионизации металла.

Для образцов с эпоксидным полимерным покрытием стационарный потенциал принимает более электроположительное значение по сравнению с незащищенной углеродистой сталью.

Результаты исследования анодного поведения стали с исследуемым полимерным лаковым покрытием в 3%-ном водном растворе NaCl представлены на рис. 3.

В области потенциалов $-(0.25-0.35)$ В наклоны на тафелевских участках всех анодных кривых при-

мерно одинаковы. 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. 4) до значения измеренного стационарного потенциала E_{24} позволяет определить скорость коррозии.

В табл. 2 приведены скорости растворения железа без покрытия, с лаковым покрытием, без модификатора и с введенным модификатором.

Из полученных данных можно сделать вывод, что полимерные покрытия тормозят коррозию железа. Углеродистая сталь 08кп в 3%-ном водном растворе NaCl корродирует со скоростью $0.804 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$. Нанесение эпоксиэпидианового полимерного покрытия, содержащего 3 мас% ОМИГФ, снижает скорость коррозии в 7.3 раза.

Таким образом, введение полифункционального имидосодержащего олигомера-модификатора в эпоксиэпидиановое покрытие позволяет повысить коррозионную стойкость системы, при этом плотность тока коррозии уменьшается (рис. 5), а поляризационные кривые сдвигаются в область меньших токов (рис. 3).

На основании полученных результатов можно заключить, что полимерные лакокрасочные покрытия на основе эпоксидных смол, модифицированных олигоmaleимидогидроксифениленом, тормозят коррозию углеродистой стали в значительно большей степени, чем немодифицированные эпоксидные покрытия.

Выводы

1. Введение в эпоксидную смолу полифункционального имидосодержащего олигомера (олигоmaleимидогидроксифенилена) позволяет за счет формирования дополнительной сетчатой структуры в системе покрытий увеличить их твердость с 0.66 до 0.82 отн.ед., адгезию к стали от 1 до 0 баллов, прочность при ударе почти в 8 раз.
2. Ускоренные испытания коррозионной стойкости защитных покрытий электрохимическим методом

при изучении временной зависимости стационарного потенциала системы сталь-лаковое покрытие и 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.

3. Установлено, что при модификации эпоксидиановой смолы Э-41р растворимым имидосодержащим олигоимидом получают покрытия с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Список литературы

- [1] Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 1980. 200 с.
- [2] Паушкин Я.М. // ДАН БССР. 1974. Т. 18. № 6. С. 530-533.
- [3] Воложин А.И. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1971. № 1. С. 98-100.
- [4] Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 352 с.
- [5] Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К.А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия, 1980. 224 с.