

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 620.197:544.653

ЦИКЛОАЛИФАТИЧЕСКАЯ ЭПОКСИДНАЯ МАТРИЦА В РАЗРАБОТКЕ
АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ РАЗЛИЧНЫЕ
МОДИФИЦИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ

© 2023 г. Н. К. Голубева^{1, 2}, Ю. А. Кондратенко^{1, *}, А. Г. Иванова¹,
В. Л. Уголков¹, О. А. Загребельный¹, Т. А. Кочина¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: kondratenko.iulia@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.05.2022 г.

После доработки 25.09.2022 г.

Принята к публикации 10.10.2022 г.

Изучено влияние условий отверждения, природы наполнителя и органического модификатора на физико-механические свойства покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной матрицы, наполненной слюдой-мусковитом и TiO_2 . Представлена зависимость значений твердости и угла смачивания от количества отвердителя полиэфирамина (20–50 мас. %). Изучено влияние природы отвердителя и добавок измельченного гранита и микросфер SiO_2 на значения твердости, адгезии, прочности при ударе и изгибе эпоксидного покрытия. Определены четыре оптимальных состава эпоксидных покрытий для изучения термической устойчивости и антикоррозионных свойств. Показано, что покрытия, содержащие олигоэтоксисилоксаны в качестве органического модификатора, характеризуются низкой степенью защиты от коррозии.

Ключевые слова: циклоалифатическая эпоксидная смола, антикоррозионные покрытия, SiO_2 микросферы, гранит, эпоксидный каучук, олигоэтоксисилоксаны, гидрофильные покрытия

DOI: 10.31857/S0044185623700262, EDN: SZMAIW

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время использование защитных покрытий является основным и наиболее эффективным методом борьбы с такой масштабной проблемой, как коррозия [1, 2]. Для защиты материалов от коррозии наиболее часто применяют антикоррозионные полимерные покрытия, среди которых эпоксидные покрытия наиболее распространены. Однако основным недостатком эпоксидных покрытий является образование микропор и дефектов, которые формируются в процессе отверждения покрытий и приводят к ухудшению их устойчивости к коррозии. Одним из наиболее эффективных подходов к повышению защитных свойств эпоксидных покрытий является введение в их состав различных добавок – наполнителей и пигментов. Пигменты действуют как ингибиторы, повышая стойкость металлических поверхностей к коррозии [3]. Некоторые пигменты действуют путем улучшения барьерных свойств покрытий. Другие пигменты проявляют химическую активность – снижают активность как анодных, так и

катодных процессов путем высвобождения пассивирующих ионов или вступают в реакцию со смолой, образуя соединения, уменьшающие коррозию металла [4, 5]. Диоксид титана широко используется в качестве белого нерастворимого пигмента в лакокрасочной промышленности. Его широкое использование связано с тем, что TiO_2 эффективно рассеивает видимый свет, тем самым придает белизну, яркость, непрозрачность и улучшает светостойкость и грязеустойчивость покрытий [6]. Оксиды цинка, железа, алюминия и др. также используются в составах антикоррозионных покрытий [7–9]. Слоистые силикаты играют важную роль в разработке функциональных материалов [10]. Слюда мусковит $(KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2)$ является традиционным наполнителем органических силикатных покрытий (ОСП). Благодаря слоистому строению силикатов и наличию в них силанольных групп в сочетании с полисилоксанами после отверждения формируется единая пространственно сшитая структура [11]. Образование

подобной структуры способствует улучшению целостности и долговечности ОСП.

Важную роль в разработке защитных антикоррозионных покрытий играют органические модификаторы, которые вводят в состав покрытия как для улучшения физико-механических свойств, так и для повышения защитных антикоррозионных свойств. Например, для получения гидрофобных покрытий (краевой угол смачивания $>90^\circ$) на основе эпоксидных олигомеров используют модификаторы с низкой поверхностной энергией, среди которых можно выделить фторсодержащие органосилоксаны [12, 13]. Для получения гидрофильных покрытий (краевой угол смачивания $<90^\circ$) часто используют подход, основанный на модификации полимерной матрицы или специальных добавок – наноразмерных частиц (например, SiO_2) различными полярными группами ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и др.) [14, 15]. В работах [16–18] показано, что введение кремнийорганических соединений (полиорганосилоксанов, полисилазанов и др.) в качестве модификаторов придает материалам гидрофильные свойства.

Цель настоящей работы заключалась в изучении влияния условий отверждения, природы наполнителя и органического модификатора на физико-механические свойства эпоксидных покрытий. Ранее нами был разработан состав, содержащий в качестве полимерной матрицы модифицированную эпоксидным каучуком циклоалифатическую эпоксидную смолу. Данный состав показал высокую устойчивость к атмосферной коррозии в условиях влажного тропического климата [19]. В связи с этим в данном исследовании в качестве полимерной матрицы была выбрана циклоалифатическая эпоксидная смола.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Покрытия составов **1–12**, представленные в табл. 1, были получены нанесением соответствующей предварительно полученной композиции с отвердителем: полиэфирамином Т-403 (ПЭА), смесью ПЭА с изофорондиамином (ИФДА) или с полиэтиленполиамином (ПЭПА), на подложки из стекла, алюминия или стали. Отверждение покрытия после внесения соответствующего отвердителя достигалось “холодным” (сушка при комнатной температуре (КТ)) или “горячим” методом. В случае “горячего отверждения” покрытие после нанесения выдерживали 1 ч при комнатной температуре и далее помещали в печь, которую нагревали до 80°C со скоростью нагрева до $2\text{--}3^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдерживали в течение 3 ч.

Композиции – предшественники покрытий **1–12**, были получены внесением соответствующих компонентов: циклоалифатической смолы ST-3000 (“KUKDO Chemical Co., Ltd.”), эпоксидного каучука ЭКАН-3 (ООО НПК “СТЭП”) или смеси олигоэтоксисилоксанов (Этилсиликат-40 (ЭТС-40), АО “ЛенРеактив”), наполнителей, представленных в табл. 1, растворителя – толуола (ХЧ, АО “ЛенРеактив”) в шаровую фарфоровую мельницу объемом 0.5 л с фарфоровыми шарами (объемом 0.15–0.2 л) для получения однородной суспензии с массовой долей нелетучих компонентов равной 60%. После 48 ч вращения шаровой мельницы полученную композицию выгружали и определяли массовую долю нелетучих компонентов согласно ГОСТ 31939-2012 “Материалы лакокрасочные. Определение массовой доли нелетучих веществ”.

Краевой угол смачивания на поверхности покрытий был определен с использованием прибора гониометр ЛК-1. Твердость покрытий была определена на маятниковом приборе типа ТМЛ с маятником Персоза согласно ГОСТ Р 52166-2003 “Материалы лакокрасочные. Определение твердости покрытия по времени уменьшения амплитуды колебаний маятника”. Адгезия покрытия к металлу определялась методом решетчатых надрезов с помощью адгезиметра-решетка “Константа АР” согласно ГОСТ 31149-2014 “Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза”. Размер решетки составил 3×3 мм при толщине покрытий от 121 до 250 мкм. Прочность покрытия, нанесенного на алюминиевую пластину ($100 \times 100 \times 1.5$ мм) при ударе определяли с помощью прибора У-1А согласно ГОСТ 4765-73 “Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе”. Эластичность покрытия, нанесенного на алюминиевую ленту размером $20 \times 150 \times 0.2$ мм, при изгибе вокруг цилиндрического стрежня определена согласно ГОСТ 6806-73 “Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе”.

Электронная микрофотография частиц SiO_2 была получена с использованием сканирующего электронного микроскопа Phenom XLG2 (ThermoFisher Scientific).

Кривые термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были сняты на установке синхронного термоанализатора Netzsch STA 429 CD в интервале температур $40\text{--}650^\circ\text{C}$. Квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 C (Netzsch) был использован для анализа продуктов деструкции.

Для проверки коррозионной стойкости защитных покрытий **2, 5 и 10** (табл. 1) были проведены электрохимические испытания с использовани-

Таблица 1. Состав и условия отверждения покрытий 1–12

Состав	Полимерная матрица	Мас. % полимерной матрицы	Наполнители	Мас. % наполнителей	Отвердитель	Мас. % отвердителя	Условия отверждения*	
1а	1) ST-3000 2) Экан-3	1) 55 2) 5	1) Мусковит 2) TiO ₂	1) 35 2) 5	ПЭА	20	КТ	
1б						25		
1в						30		
1г						35		
1д						40		
1е						45		
1ж						50		
1з					1) ПЭА 2) ПЭПА	1) 35 2) 8		
1и					ИФДА	28		80°С
1к					1) ИФДА 2) ПЭА	1) 20 2) 20		80°С
1л	1) ИФДА 2) ПЭА	1) 20 2) 20						
2	1) ST-3000 2) Экан-3	1) 55 2) 5	1) Мусковит 2) TiO ₂ 3) изм. гранит	1) 30 2) 5 3) 5	ПЭА	40	КТ	
3	1) ST-3000 2) Экан-3	1) 55 2) 5	1) Мусковит 2) TiO ₂ 3) изм. гранит	1) 25 2) 5 3) 10				
4	1) ST-3000 2) Экан-3	1) 45.8 2) 4.2	1) Мусковит 2) TiO ₂ 3) SiO ₂	1) 35 2) 5 3) 10				
5	1) ST-3000 2) Экан-3	1) 55 2) 5	1) Мусковит 2) TiO ₂ 3) SiO ₂	1) 15 2) 5 3) 20				
6	1) ST-3000 2) Экан-3	1) 55 2) 5	1) Мусковит 2) TiO ₂ 3) SiO ₂	1) 25 2) 5 3) 10				
7	1) ST-3000 2) ЭС-40	1) 90 2) 10	–	–				
8	1) ST-3000 2) ЭТС-40	1) 80 2) 20	–	–				
9	1) ST-3000 2) ЭТС-40	1) 70 2) 30	–	–				
10	1) ST-3000 2) ЭТС-40	1) 58.5 2) 6.5	1) Мусковит 2) TiO ₂	1) 30 2) 5				
11	1) ST-3000 2) ЭТС-40	1) 52 2) 13	1) Мусковит 2) TiO ₂	1) 30 2) 5				
12	1) ST-3000 2) ЭТС-40	1) 45 2) 20	1) Мусковит 2) TiO ₂	1) 30 2) 5				

* КТ – комнатная температура.

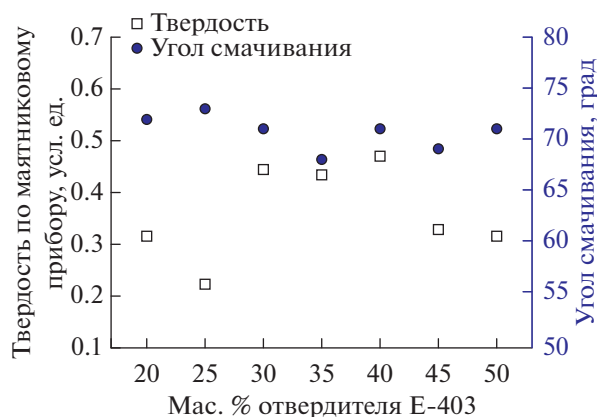


Рис. 1. Зависимость значений твердости (7 сут после нанесения) и краевого угла смачивания от количества ПЭА (мас. %) покрытий **1а–1ж**.

ем методов потенциодинамической поляризации и импедансной спектроскопии. Потенциодинамические поляризационные кривые и спектры импеданса регистрировали в трехэлектродной электрохимической ячейке, подключенной к потенциостату Р-8S (“Electrochemical Instruments”) или к импедансметру Z-1500J (“Electrochemical Instruments”). Электрохимическая ячейка представляла собой стеклянную трубку цилиндрической формы с внутренним диаметром 3 см, которая была наклеена торцевой стороной на поверхность покрытия, нанесенного на стальную пластину (сталь 08ПС, 50 × 85 × 2 мм). Точно такая же стеклянная трубка была наклеена и на стальную пластину без покрытия. Образовавшееся при этом “дно” цилиндра, являлось рабочим электродом, площадь которого составляла 7.1 см². Вспомогательный электрод – платиновая проволока и электрод сравнения – серебряная проволока, располагались в цилиндре, не соприкасаясь с его “дном”. В качестве электролита использовался 3% раствор NaCl.

Измерение электрохимических параметров при скорости развертки потенциала 10 мВ/с в диапазоне потенциалов –1–0 В проводили 1 раз в неделю в течение трех месяцев при постоянной выдержке поверхности покрытий в 3% растворе NaCl. Перед началом измерений в потенциодинамическом режиме проводили измерение потенциала рабочего электрода при разомкнутой электрической цепи в течение 200 с.

Для определения тока коррозии (I_k) и потенциала коррозии (E_k) экстраполировали линейные участки катодной и анодной поляризационных кривых до их пересечения. Поляризационные кривые были построены в полулогарифмических координатах ($\lg I - E$). Координаты точки пересе-

чения линейных участков поляризационных кривых соответствуют на оси абсцисс – потенциалу коррозии, а на оси ординат – плотности тока коррозии [20].

Эффективность ингибиторной защиты покрытий (θ) была рассчитана по формуле [21, 22]:

$$\theta = (I_0 - I/I_0) \times 100\%,$$

где I_0 – ток коррозии стальной пластины без покрытия, I – ток коррозии стальной пластины с покрытием (составы **2**, **5** и **10**).

Измерение импеданса стальных пластин с покрытием проводились в диапазоне частот от 0.01 Гц до 3 МГц при определенном значении потенциала коррозии. Расчет элементов эквивалентной схемы при аппроксимации экспериментальных импедансов покрытий **5** и **10** проводился в программе ZView.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе было изучено влияние количества добавленного отвердителя ПЭА на значения твердости и краевого угла смачивания состава **1** на основе циклоалифатической эпоксидной смолы, модифицированной эпоксидным каучуком с наполнителями (слюда-мусковит, TiO₂). Количество добавляемого отвердителя варьировалось в диапазоне от 20 до 50 мас. % (составы **1а–1ж**, табл. 1). Было обнаружено, что значения краевого угла смачивания слабо зависят от количества отвердителя и варьируются в узком диапазоне 68°–73° (рис. 1). Однако количество введенного отвердителя ПЭА оказывало существенное влияние на значения твердости покрытия. Наиболее высокие значения твердости покрытий (>0.4 усл. ед.) были достигнуты при введении 30–40 мас. % ПЭА. В остальных случаях наблюдался замедленный процесс отверждения, как в случае пониженного содержания отвердителя (≤30 мас. %), так и в его избытке (≥45 мас. %). Таким образом, в дальнейшем 40 мас. % отвердителя ПЭА было выбрано как наиболее оптимальное количество.

На втором этапе было исследовано влияние состава отвердителя и условий отверждения на физико-механические свойства покрытия **1**. В качестве отвердителей были использованы: ПЭА (состав **1д**), смесь ПЭА с ПЭПА (состав **1з**), ИФДА (состав **1и**), смесь ПЭА с ИФДА (составы **1к** и **1л**). Как можно заметить (табл. 2), природа отвердителя оказывает существенное влияние на физико-механические свойства покрытия **1**. Использование ИФДА в качестве отвердителя или соотвердителя приводило к незначительному увеличению краевого угла смачивания, улучшению прочности при ударе (составы **1и** и **1к**), но су-

Таблица 2. Некоторые физико-механические свойства разработанных составов на основе циклоалифатической эпоксидной матрицы

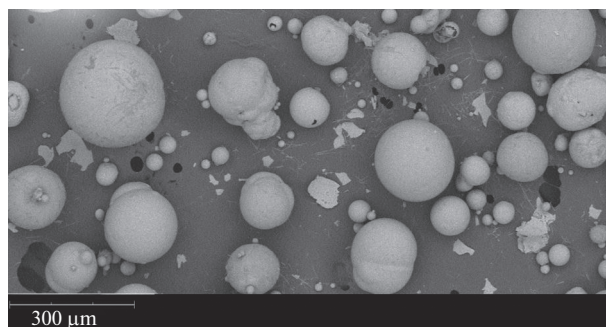
Состав	Твердость по маятниковому прибору, усл. ед.	Угол смачивания, °	Адгезия, (решетчатый надрез), балл	Прочность при ударе, см	Прочность при изгибе, мм
1д	0.62	71	1	35	<1
1з	0.55	59	0	50	10
1и	0.76	74	1	40	>20
1к	0.60	76	1	40	>20
1л	0.62	74	1	25	20
2	0.60	65	0	50	5
3	0.61	76	2	50	3
4	0.45	70	1	25	20
5	0.40	81	1	50	1
6	0.62	67	1	35	<1
10	0.47	72	1	40	>20
11	0.29	70	1	30	>20
12	0.21	66	1	40	1

ущественному ухудшению прочности при изгибе. Максимальную прочность при изгибе (<1 мм) удалось достигнуть только с использованием в качестве отвердителя ПЭА. Было обнаружено, что краевой угол смачивания слабо зависит от условий отверждения за исключением состава **1з** (59°), в котором в качестве соотвердителя использовался ПЭПА.

Далее нами было изучено влияние добавок, таких как измельченный гранит (гранитная пыль) (составы **2** и **3**) и микросферы SiO₂ (составы **4–6**) на физико-механические свойства покрытий. Было обнаружено, что введение 5 и 10 мас. % измельченного гранита приводит к существенному увеличению прочности покрытия при ударе (50 см), однако наблюдалось небольшое ухудшение прочности при изгибе (с 1 до 5 мм). Введение SiO₂ микросфер со средним диаметром 150 мкм (рис. 2) в состав покрытия за счет снижения содержания полимерной матрицы (состав **4**) привело к уменьшению показателей твердости, прочности при ударе и изгибе. Введение 20 мас. % микросфер SiO₂ (состав **5**) за счет снижения содержания слюды-мусковита привело к существенному увеличению краевого угла смачивания (81°) и прочности при ударе (50 см). При этом значение прочности при изгибе практически не изменилось по сравнению с составом **1д**.

На следующем этапе в состав циклоалифатической эпоксидной матрицы в качестве органического модификатора были введены олигоэтоксисилоксаны (ЭТС-40) при мас. соотношении 90 : 10 (состав **7**); 80 : 20 (состав **8**) и 70 : 30 (состав **9**)

вместо эпоксидного каучука. Было обнаружено, что введение ЭТС-40 приводит к существенному изменению краевого угла смачивания и твердости покрытий (рис. 3). Минимальное значение краевого угла смачивания, равное 32°, удалось достигнуть при соотношении связующих 90 : 10 (состав **7**). С увеличением содержания ЭТС-40 наблюдалось возрастание краевого угла смачивания (рис. 3) и уменьшение значений твердости: 0.47 (состав **7**), 0.29 (состав **8**) и 0.16 (состав **9**). При введении в данные составы наполнителей (составы **10–12**) – слюды-мусковита (30 мас. %) и TiO₂ (5 мас. %) наблюдалось существенное возрастание краевого угла смачивания по сравнению с составами без наполнителей (табл. 2). При этом значения твердости покрытий практически не изменились (табл. 2). Покрытия с ЭТС-40 характе-

**Рис. 2.** Электронная микрофотография SiO₂ микросфер.

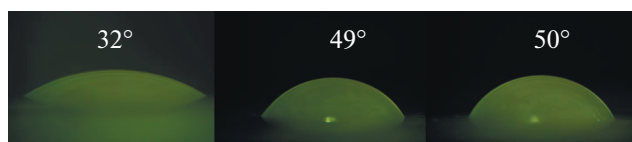


Рис. 3. Значения краевого угла смачивания на поверхности покрытий (а) 7; (б) 8; (в) 9.

ризируются средней прочностью к удару (30–40 см), но низкой прочностью при изгибе (>20 мм).

Таким образом, на основании полученных данных были выбраны составы 1д, 2, 5 и 10 для дальнейшего изучения их термической устойчивости и антикоррозионных свойств.

Термический анализ показал, что начало потери массы покрытий вне зависимости от состава наступает сразу после 200°C, что, вероятно, связано с деструкцией циклоалифатической эпоксидной матрицы. Характер термической деструкции составов 1д, 2, 5 и 10 схож друг с другом (рис. 4а). На ТГ кривых можно выделить три отдельные стадии потери массы в интервале температур 200–320, 320–430 и 430–600°C. ДСК кривые (рис. 4б) характеризуются заметными уширенными экзотермическими эффектами в интервале температур 189–293°C и сильными экзотермическими эффектами с максимумами в области 448–463°C. Наиболее сильный экзотермический эффект был зафиксирован в случае состава 5, где в качестве добавки были использованы SiO₂ микросферы. На последней стадии в интервале температур 430–600°C с помощью масс-спектрометрического детектора было зафиксировано сильное выделение воды и углекислого газа в качестве основных продуктов деструкции.

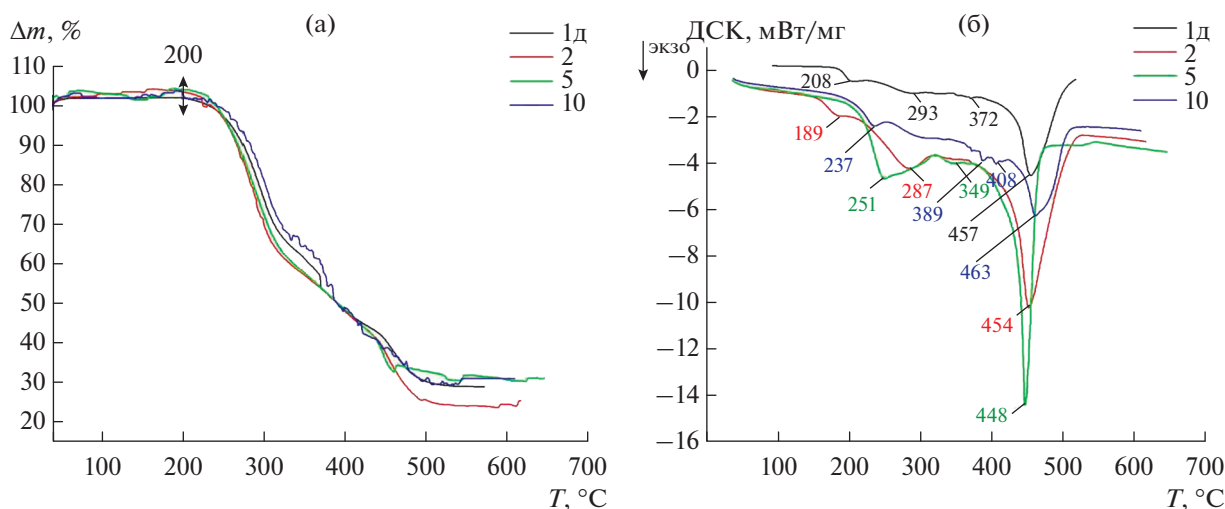


Рис. 4. ТГ (а) и ДСК (б) кривые покрытий 1д, 2, 5 и 10.

Электрохимические коррозионные испытания стальных пластин с покрытиями 2, 5 и 10 в 3%-ном растворе NaCl в течение 3 мес. показали наличие тока коррозии (рис. 5, табл. 3). Наименьший ток коррозии показала пластина с покрытием 2 (рис. 5). Важно отметить, что после 7 суток испытаний ток коррозии не удалось зафиксировать вследствие достаточно высокой антикоррозионной защиты покрытия 2. После 3-х месяцев испытаний величина плотности тока коррозии не превышала 2×10^{-11} А/см². Вероятно, наличие в составе покрытия измельченного гранита в качестве наполнителя и эпоксикаучук-эпоксидной матрицы способствует образованию более плотной структуры и увеличению коррозионной устойчивости покрытия (рис. 6).

В случае пластины без покрытия и пластины с составом 10, где в качестве органического модификатора использовалась смесь олигоэтоксисилоксанов, был зафиксирован наибольший ток коррозии (рис. 5в, табл. 3). При этом, после третьего месяца испытания пластины с составом 10 было зарегистрировано некоторое уменьшение величины плотности тока коррозии с 2×10^{-5} до 1×10^{-6} А/см². По-видимому, образование пленки из продукта коррозии – Fe(OH)₃ под покрытием и на его поверхности временно снижает скорость коррозии (рис. 6) [23].

Введение в состав покрытия 5 SiO₂ микросфер в качестве наполнителя не способствует усилению антикоррозионной защиты. По силе антикоррозионной защиты покрытие 5 занимает промежуточное положение между покрытиями 2 и 10 (табл. 3, рис. 6).

Тип антикоррозионной защиты можно определить по значению потенциала коррозии (E_K).

Повышение потенциала коррозии стальных пластин с покрытиями **2** и **5** в течение 3 мес испытаний, в отличие от пластины без покрытия свидетельствует об анодной защите этих покрытий (табл. 3).

Образование гидроксидной пленки на поверхности покрытия **10** и под ним, определяет потенциал коррозии (-810 мВ), приближенный к потенциалу коррозии пластины без покрытия (-860 мВ).

Импеданс покрытия **2** не удалось зафиксировать в течение 3 мес. испытаний из-за достаточно высокого сопротивления покрытия, превышающего входное сопротивление регистрируемого прибора. Импеданс покрытий **5** и **10** представлен на рис. 8.

В случае, когда коррозионный раствор через дефекты проникает внутрь покрытия и образует границу раздела раствор-металл, для моделирования импеданса электролитической системы используется эквивалентная электрическая схема с двумя постоянными времени [24], представленная на рис. 7.

Элементы СРЕ с постоянной фазой, аппроксимирующие поведение емкости с распределенными параметрами, используются из-за неоднородности и пористости поверхности образцов. При замене емкости на элемент СРЕ центр полуокружности на годографе импеданса смещается ниже оси абсцисс. Элемент СРЕ характеризуется двумя параметрами: фактором пропорциональности СРЕ-Т и экспоненциальным показателем СРЕ-Р. При СРЕ-Р равном единице импеданс элемента с постоянной фазой эквивалентен импедансу конденсатора.

Сопротивление покрытия R_c и сопротивление переноса заряда R_{ct} снижаются с увеличением доступности металла для коррозионно-активных веществ. Увеличение доступности металла может быть обусловлено прохождением электролита внутрь матрицы покрытия [25], нарушением его целостности, а также повреждением адгезионных связей между покрытием и подложкой [24]. Более низкое значение R_c , R_{ct} свидетельствует о том, что коррозионно-активные ионы проходят через покрытие с меньшими препятствиями, обуславливая таким образом более высокую скорость коррозии [26].

Величина модуля импеданса на низких частотах, стремящаяся к сумме R_c и R_{ct} , используется для количественной оценки стойкости покрытия. R_c определяет ширину высокочастотной дуги годографа импеданса, R_{ct} — низкочастотной. Из полученных на основании импедансометрии результатов (табл. 4) можно сделать вывод, что за-

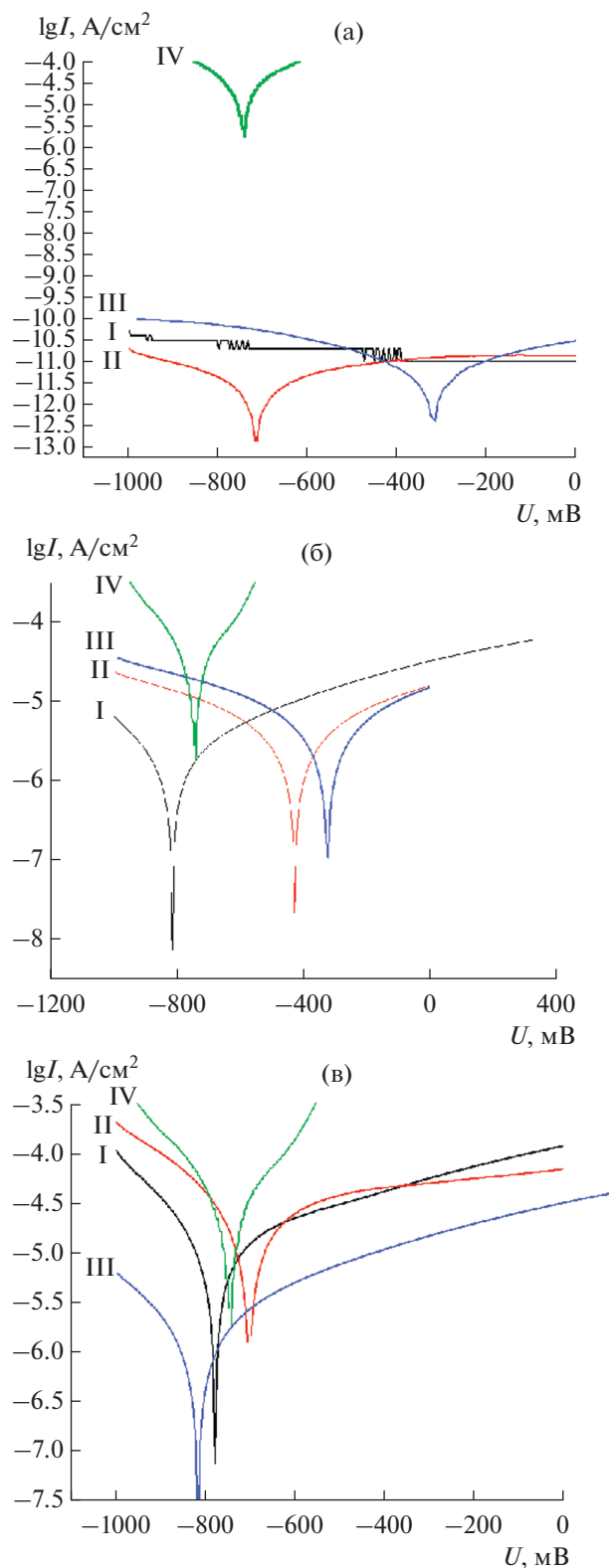


Рис. 5. Потенциодинамические поляризационные кривые стальных пластин с покрытием **2** (а) **5** (б) и **10** (в) после 7 (I), 60 (II) и 90 (III) суток выдержки в 3% растворе NaCl и стальной пластины без покрытия после выдержки в 3% растворе NaCl в течение суток (IV).

Таблица 3. Электрохимические параметры стальных пластин с покрытиями **2**, **5** и **10** после выдержки покрытий в 3% растворе NaCl в течение 7, 60 и 90 сут, и стальной пластины без покрытия после ее выдержки в 3%-ном растворе NaCl в течение суток

Покрытие	E_k , мВ			I_k , А/см ²			Эффективность ингибиторной защиты, %		
	Период воздействия, сутки								
	7	60	90	7	60	90	7	60	90
Пластина без покрытия*	-860	—	—	6.5×10^{-5}	—	—	—	—	—
2	—	-710	-510	—	1.8×10^{-12}	2×10^{-11}	—	99.99	99.99
5	-800	-400	-350	1×10^{-6}	2.5×10^{-6}	3×10^{-6}	98	96	95
10	-780	-700	-810	5×10^{-6}	2×10^{-5}	1×10^{-6}	92	69	98

* Измерение электрохимических параметров стальной пластины без покрытия проводилось после ее выдержки в 3% растворе NaCl в течение суток.

Таблица 4. Значения параметров элементов эквивалентной схемы с учетом аппроксимации экспериментальных импедансов для покрытий **5** и **10**

Состав	R_s , Ом	R_c , Ом	СРЕс-Т	СРЕс-Р	R_{ct} , Ом	СРЕdl-Т	СРЕdl-Р
5	67.66	2839	5.7437E-08	0.82687	1E20	0.0079322	0.46808
10	22.83	191.6	3.7376E-06	0.57791	325	0.0039799	0.5966

щитные свойства покрытия **5** значительно выше, чем покрытия **10**.

Таким образом, электрохимические испытания показали, что антикоррозионная защита разработанных покрытий **2**, **5** и **10** усиливается в ряду: **10** < **5** < **2**.

Полученные результаты хорошо согласуются с результатами натурных испытаний пластин на открытой площадке в условиях влажного тропического климата (СР Вьетнам, г. Ханой). Так, по-

крытие состава **1д** на основе циклоалифатической эпоксидной матрицы, модифицированной эпоксидным каучуком, с наполнителями (слюда-мусковит, TiO₂) показало высокую устойчивость к атмосферной коррозии. В течение более 6 месяцев экспозиции на поверхности покрытия **1д** следов коррозии не было зафиксировано за исключением небольших участков по краю пластин (краевой эффект). При этом в случае состава **10** коррозия развивалась значительно активнее. Так, после 4 мес. экспозиции по всей поверхности

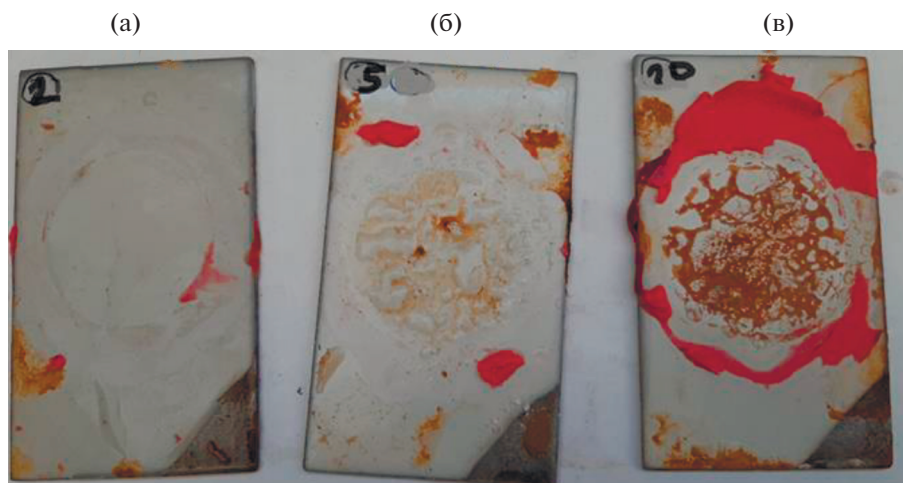


Рис. 6. Фотография стальных пластин с покрытиями **2** (а), **5** (б) и **10** (в) после электрохимических испытаний.

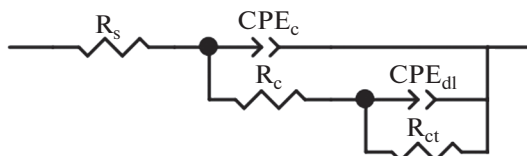


Рис. 7. Эквивалентная электрическая схема, где R_s – сопротивление электролита, R_c – сопротивление слоя, образуемого покрытием, R_{ct} – сопротивление переноса заряда в окислительно-восстановительных реакциях на границе металл-электролит, CPE_c – емкость покрытия и CPE_{dl} – емкость двойного слоя на границе металл-электролит.

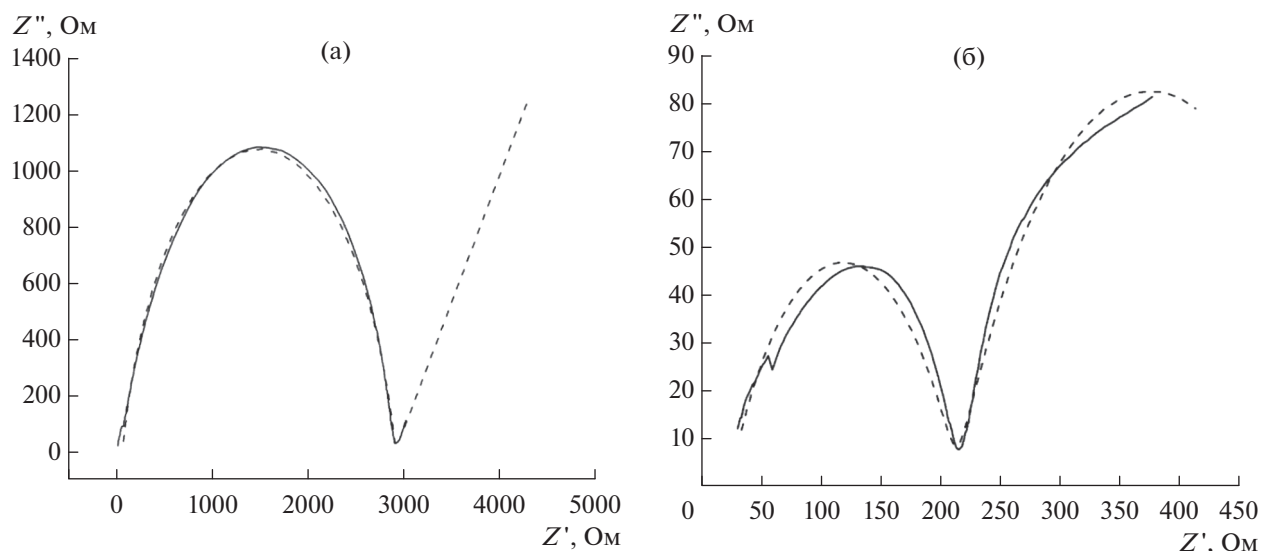


Рис. 8. Импеданс покрытия **5** (а) и **10** (б). Сплошная линия – экспериментальный импеданс. Пунктирная линия – аппроксимация импеданса в программе ZView.

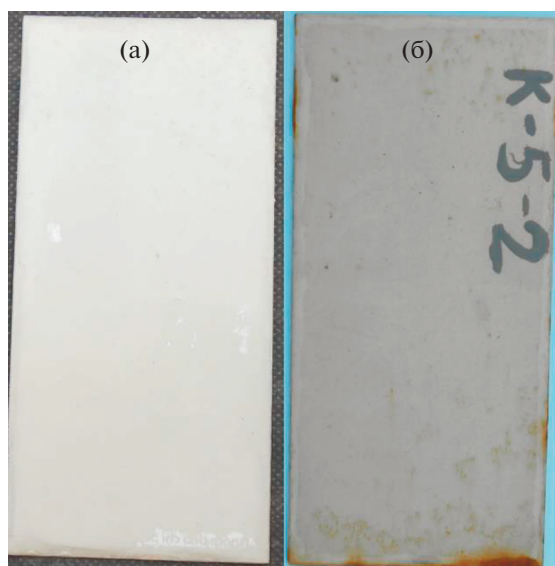


Рис. 9. Внешний вид покрытий **1д** (а) и **10** (б) после экспозиции в течение 6 (а) и 4 (б) месяцев на открытом испытательном стенде (Ханой, СР Вьетнам).

пластины с составом **10** наблюдалось образование точечной коррозии. Особенно сильно коррозия развивалась по краю пластины в результате частичного отслоения покрытия от подложки.

4. ВЫВОДЫ

Таким образом, изучено влияние природы отвердителя, условий отверждения, органических модификаторов (эпоксидный каучук, ЭТС-40), неорганических добавок (слюда-мусковит, TiO_2 , SiO_2 микросферы, измельченный гранит) на физико-механические свойства, термическую устойчивость и антикоррозионные свойства покрытий на основе циклоалифатической матрицы. Полиэфирамин (30–40 мас. %) является оптимальным отвердителем, который обеспечивает высокую твердость и прочность при изгибе покрытиям на основе циклоалифатической матрицы. Введение дополнительных наполнителей, таких как SiO_2 микросферы (20 мас. %) и измельченный гранит (5, 10 мас. %), приводило к

увеличению прочности при ударе (50 см), но не-большому ухудшению показателя прочности при изгибе. Кроме того, введение 20 мас. % SiO₂ микросфер способствовало повышению гидрофобных свойств поверхности.

Замена эпоксидного каучука на ЭТС-40 привела к существенному уменьшению краевого угла смачивания (до 32°, без наполнителей). Однако введение наполнителей (слюда-мусковит, TiO₂) привело к повышению гидрофобности (62°–68°). По сравнению с составами, содержащими эпоксидный каучук, существенно уменьшилась твердость и прочность при изгибе.

Состав наполнителей и органических модификаторов не оказывает существенного влияния на характер термической деструкции, которая наступает около 200°C. Во всех случаях термическая деструкция сопровождается сильными экзотермическими эффектами в области температур 448–463°C.

Электрохимические и натурные испытания показали, что замена органического модификатора эпоксидного каучука на смесь олигоэтоксисилоксанов приводит к значительному ухудшению антикоррозионных свойств. Антикоррозионная защита разработанных покрытий **2, 5 и 10** усиливается в ряду: **10 < 5 < 2**.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии силикатов РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № 0081-2022-0005). Натурные испытания покрытий были выполнены в Совместном Российско-Вьетнамском Тропическом научно-исследовательском и технологическом центре (Тропический центр) в рамках проекта Эколан Т-1.14-2020.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Коллектив авторов выражает благодарность сотруднику ИХС РАН В.И. Алексееву за участие и помощь в проведении эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sorensen P.A., Kiel S., Dam-Johansen K. et al.* // *J. Coat. Technol. Res.* 2009. V. 6. P. 135–176.
2. *Кочина Т.А., Кондратенко Ю.А., Шилова О.А. и др.* // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2022. Т. 58. № 1. С. 86–112.
3. *Turner G.P.A.* *Introduction to Paint Chemistry and Principles of Paint Technology.* N.Y.: Chapman & Hall, 1988.
4. *Kalendova A.* // *Anti-corros. Meth. Mater.* 1998. V. 45. P. 344–349.
5. *Gimeno M.J., Chamorro S., March R. et al.* // *Prog. Org. Coat.* 2014. V. 77. P. 2024–2030.
6. *Ahmed N.M., Abdel-Fatah H.T.M.* Chapter 15. Study on the Anticorrosive Behavior of New Hygiene Structured Pigment Based on Waste Core and Nano Shell in Alkyd Paints / In: *Developments in Corrosion Protection* // IntechOpen, London, United Kingdom, 2014.
7. *Johnson J.A., Heidenreich J.J., Mantz R.A. et al.* // *Prog. Org. Coat.* 2003. V. 47. P. 432–442.
8. *Touazi Y., Abdi A., Leshaf A. et al.* // *Prog. Org. Coat.* 2020. V. 139. Article № 105458.
9. *Михайлов М.М., Соколовский А.Н.* // *Изв. высш. уч. завед. Физика.* 2007. Т. 50. № 7. С. 90–92.
10. *Gerasimova L.G., Maslova M.V., Shchukina E.S.* // *Materials.* 2021. V. 14. Article № 3369.
11. *Кочина Т.А., Буслаев Г.С., Кондратенко Ю.А.* // *ФХС.* 2020. Т. 46. № 1. С. 27–43.
12. *Солдатов М.А., Шереметьева Н.А., Калинина А.А. и др.* // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2014. № 1 С. 267–272.
13. *Givenchy E., Amigoni S., Martin C. et al.* // *Langmuir.* 2009. V. 25. P. 6448–6453.
14. *Lin B., Zhou S.* // *Prog. Org. Coat.* 2017. V. 106. P. 145–154.
15. *Batane P.B., Jagtap R.N.* // *Colloid Interface Sci. Commun.* 2021. V. 43. Article № 100444.
16. *Васнев В.А., Измайлов Б.А., Баранов О.В. и др.* // *Патент РФ 2531818.* Заявл. 07.12.2011. Оpubл. 27.10.2014 Бюл. № 30.
17. *Дирдорф А., Либе Х., Вакер А. и др.* // *Патент РФ 2006128576.* Заявл. 16.12.2004. Оpubл. 21.07.2005.
18. *Chojnowski J., Slomkowski S., Fortuniak W. et al.* // *J. Inorg. Organomet. Polym.* 2020. V. 30. P. 56–68.
19. *Кондратенко Ю.А., Голубева Н.К., Иванова А.Г. и др.* // *ЖПХ.* 2021. Т. 94. № 10–11. С. 1309–1319.
20. *Mattsson E.* *Basic Corrosion Technology for Scientists and Engineers.* Ellis Horwood, 1989. 193 p.
21. *Маттссон Э.* *Электрохимическая коррозия* / пер. со швед. под ред. Колотыркина Я.М. М.: Металлургия, 1991. 158 с.
22. *Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В.* *Коррозия и защита от коррозии* / Под ред. Семеновой И.В. М.: Физматлит, 2002. 336 с.
23. *Tamura H.* // *Corrosion Science.* 2008. V. 50. P. 1872–1883.
24. *Bahreman F., Shahrabi T., Ramezanzadeh B.* // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 403. Article № 123722.
25. *Deyab M.A., El Bali B., Mohsen Q. et al.* // *Sci. Rep.* 2021. V. 11. Article № 8182.
26. *Chhetri S., Samanta P., Murmu N. et al.* // *J. Compos. Sci.* 2019. V. 3. Article № 11.