

*Андрей ФИЛИПОВИЧ, Владимир ГРИЩЕНКО, Богдан ЛЫСЕНКО,
Антонина БАРАНЦОВА*

АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИЗКОВЯЗКИХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

*Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
Харьковское шоссе, 48, г. Киев, 02160. E-mail: filipock@spetskontract.com*

*ООО «Спецконтракт»
ул. Тростянецкая 107/11, г. Киев, 02099*

*Andrii FILIPOVICH, Vladimir GRISHCHENKO, Bogdan LISENKO,
Antonina BARANTSOVA*

ANTICORROSIVE PROTECTIVE COATINGS ON THE BASIS OF LOW VISCOSITY EPOXY COMPOSITIONS

*Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of the Ukraine
48, Kharkivske Shaussee, Kyiv, 02160, Ukraine. E-mail: filipock@spetskontract.com*

*Spetskontract Ltd.
107/11, Trostyanetska Str., Kyiv, 02099, Ukraine*

ABSTRACT

The possibility of manufacturing and practical use of corrosion protective coating (PC) without solvent primarily depends on the viscosity of the film-forming material. The main factors determining the performance of coatings and protective features are low water permeability and water absorption, high mechanical properties and stability. The successful solution of the problem of creating epoxy paint material without organic solvent depends on the correct choice of composition components.

The composition effect on the properties of the protective epoxy materials with active diluents (AD) which are cured aliphatic amines is investigated. The greatest dilution capacity have monofunctional epoxy compounds - monoglycidyl ether alcohol fraction C₁₂ - C₁₄, cresylglycidyl ether. However monoepoxide diluents do not form a network structure by reacting with the curing agent, and their introduction into the epoxy composition disimprove mechanical properties PC. To achieve higher set of properties is preferred to use diglycidyl and triglycidyl AD.

The influence of the content of amine hardener on the anticorrosive properties of PC is studied. Up to certain limits the rise of amine hardener content increase the protective properties of PC and decrease the corrosion rate. A possible mechanism of improving the anticorrosive properties of PC is the metal passivation due to increase of interphase (adhesive) interaction between the functional groups of PC and metal.

KEY WORDS: *epoxy coating, active diluent, , mechanical and protective properties.*

Возможность изготовления и практического использования антикоррозионных защитных покрытий (Пк) без растворителя, в первую очередь, зависит от вязкости пленкообразователя и готового материала, то есть его технологических характеристик. Кроме того, основными факторами, определяющими эксплуатационные и защитные возможности покрытий, являются низкая водопроницаемость и водопоглощение, высокие механические свойства и их стабильность. Успешное решение задачи создания не содержащего органический растворитель жидкого эпоксидного лакокрасочного материала зависит от правильного выбора компонентов композиции. В настоящей работе исследовано влияние состава на свойства защитных эпоксидных композиций с активными разбавителями.

Объектом исследования была выбрана эпоксидиановая смола DER331 (23,2% эпоксидных групп). Представляло интерес изучить влияния функциональности реакционноспособных разбавителей (РСР) на физико-механические свойства эпоксидных Пк. Исследовали РСР

разной функциональности: моноглицидиловый эфир спирта фракции C₁₂ – C₁₄ (DER721), крезилглицидиловый эфир (КГЭ), диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола (ДГЭБД, функциональность–2) и триглицидиловый эфир триметилпропана (ТГЭ, функциональность–3). Содержание РСР во всех композициях составляло 20%. В качестве отвердителя использовали триэтилентетрамин (ТЭТА). Образцы готовили по следующему режиму отверждения полимеров: 25 °С/1 сутки с последующей термообработкой при 100 °С /3 часа.

Как видно из табл., наибольшей разбавляющей способностью обладают монофункциональные эпоксидные соединения – моноглицидиловый эфир спирта фракции C₁₂ – C₁₄ и крезилглицидиловый эфир. Однако моноэпоксидные разбавители сами не образуют сетчатой структуры при взаимодействии с отвердителем, а их введение в эпоксидные композиции снижает механические свойства и теплостойкость Пк (табл.).

Таблица. Физико-механические свойства модифицированных эпоксидных композиций
Table. Physico-mechanical properties of modified epoxy compositions

Свойства	DER331	DER331+ КГЭ	DER331+ DER721	DER331+ ДГЭБД	DER331+ ТГЭ
Время гелеобразования при 20°С, мин	44	45	82	40	38
Вязкость при 25 °С, мПа·с	13250	1060	560	875	3450
Вязкость системы при 25 °С, мПа·с		500	330	507	1310
Температура тепловой деформации, °С	103	69	56	91	99
Прочность на растяжение, МПа	69,3	78,3	45,4	72,1	69,8
Удлинение при растяжении, %	3,7	6,3	8,9	6,6	4,1
Прочность на изгиб, МПа	129	144	88	119	123
Прочность на сжатие, МПа	231	209	162	256	228
Адгезионная прочность на отрыв к Ст.3 при 20°С, МПа*	16,0	15,1	12,3	29,4	25,6
Адгезионная прочность на отрыв к Д16АТ при 20°С, МПа*	13,2	12,8	8,9	24,0	24,2

*- режим отверждения – 25 °С/7 суток

Эпоксидные составы, содержащие полифункциональные РСР, являются также низковязкими. Композиции, содержащие РСР с функциональностью 2 и выше, не уступают немодифицированной системе в таких свойствах как прочность на растяжение, прочность на сжатие. Они обладают близкими значениями прочности на изгиб и превосходят немодифицированный состав по удлинению на растяжение. Необходимо отметить, что, в отличие от монофункциональных РСР, введение ДГЭБД и ТГЭ в эпоксидную смолу незначительно снижает теплостойкость Пк.

Как видно из таблицы, введение монофункциональных РСР приводит к ухудшению адгезионных свойств композиций при комнатной температуре, что связано с уменьшением степени отверждения системы [1]. Эпоксидные композиции, содержащие РСР повышенной функциональности, характеризуются более высокими значениями адгезионной прочности Пк к металлическим поверхностям чем немодифицированная система.

При изучении защитных свойств Пк представляло практический интерес оценить влияние содержания аминного отвердителя на антикоррозионные свойства Пк. Исследования проводили в соответствии с методом ускоренных испытаний на долговечность в жидких агрессивных средах (ГОСТ 9.083-78).

Сущность метода заключается в определении скорости коррозии металла путем измерения электросопротивления проволоки диаметром 0,44 мм, длиной 20 мм во времени. Толщина Пк во всех случаях составляла 20-30 мкм.

На рис. представлены зависимости глубины коррозии от времени экспозиции Пк на основе DER331+ ДГЭБД в дистиллированной воде при различном содержании отвердителя – ТЭТА.

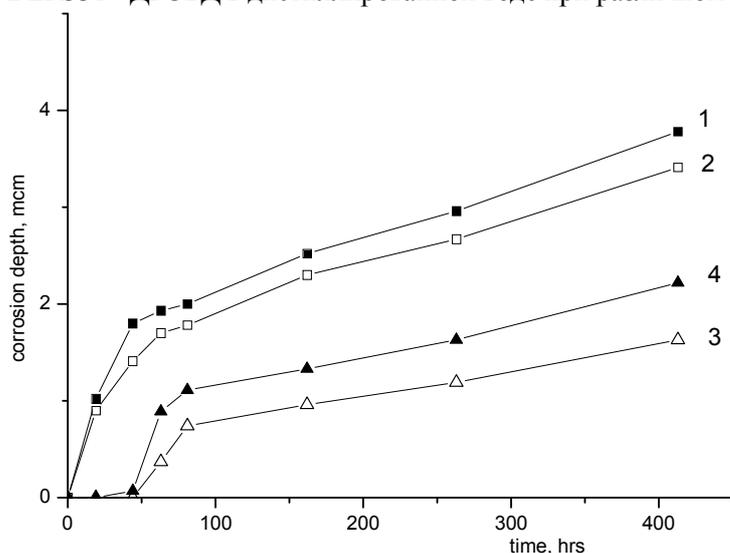


Рис. Зависимость глубины коррозии металла от времени под покрытием на основе композиции (DER331+20% ДГЭБД + ТЭТА), количество ТЭТА, масс. ч.: 1 – 13; 2 – 26; 3 – 39; 4 – 52.

Fig. Dependence of corrosion depth from time under a covering on the basis of composition (DER331+20% DGEBD + TETA), quantity of TETA, mass p. 1 – 13; 2 – 26; 3 – 39; 4 – 52.

Как следует из экспериментальных данных, рост содержания аминного отвердителя приводит к повышению защитных свойств Пк, то есть к снижению скорости коррозии. Как видно из рис., сначала рост количества амина по отношению к стехиометрическому соотношению компонентов приводит к резкому снижению скорости коррозионного процесса, а затем, при дальнейшем увеличении количества отвердителя, наблюдается повышение скорости коррозии (ухудшение защитных свойств Пк). Принимая во внимание тот факт, что превышение стехиометрического количества отвердителя ведет к снижению степени отверждения композиции, полученный результат не может быть объяснен повышением барьерных свойств Пк. Полученный результат можно объяснить на основе кислотно-основной теории, т.к. именно кислотность и основность полярных молекул, входящих в состав конденсированных фаз, являются определяющими при взаимодействии жидкости с твердыми телами в процессе смачивания и при адгезии полимеров к твердым телам [2]. Кислотно-основное взаимодействие между адгезивом и субстратом, как было показано [3], может являться определяющим в образовании адгезионных связей, действующих через межфазную границу, оказывая большое влияние на прочность адгезионного соединения полимер-металл.

ВЫВОДЫ

Современный этап развития антикоррозионных ПК на основе эпоксидных смол характерен, прежде всего, широким распространением материалов, не содержащих летучих растворителей. Отказ от применения летучих растворителей связан с переходом к использованию низковязких эпоксидных составов, примером которых являются модифицированные РСР эпоксидные смолы. Использование низковязких эпоксидных связующих позволяет обеспечить высокие и сохраняющиеся во времени физико-механические свойства Пк.

Полученные результаты позволяют выбрать оптимальный состав эпоксидной безрастворительной композиции для защитных Пк применительно к конкретным условиям эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Филипович А.Ю., Бровко А.А., Баранцова А.В. Влияние олигоциклокарбоната на вязкоупругие и механические свойства эпоксидного полимера // Полімерний журнал. – 2010. – Т. 32, № 4. – С. 144-152.
2. Стойе Д., Фрейтаг В. Краски, покрытия и растворители. – СПб.: Профессия, 2007. – 528 с.
3. Брок Т., Гротеклаус М., Мишке П. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. – М.: Пэйнт-Медиа, 2004. – 548 с.