

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
INORGANIC CHEMISTRY

УДК 678.7:667.6
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-7-17>

Поступила в редакцию 11.01.2023
Received 11.01.2023

**Т. А. Походина¹, Н. В. Кулинич¹, В. В. Комар¹,
О. Ю. Смирнова², Н. П. Крутько¹**

¹Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь
²Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

**АНТИКОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ
ПОРОШКОВЫХ ЭПОКСИДНЫХ КРАСОК, СОДЕРЖАЩИХ МОДИФИКАТОРЫ**

Аннотация. Исследована коррозионная стойкость покрытий (толщина 70 мкм) на основе порошковых эпоксидных красок, модифицированных алифатическим амином или смесью антикоррозионных пигментов (АКП), к действию раствора хлорида натрия (NaCl) и солевому туману. Показано, что с ростом молекулярной массы исходного эпоксидного олигомера, а также при введении в состав красок хемосорбирующегося алифатического амина, содержащего полярные группы, наблюдается снижение проницаемости раствора NaCl в материал покрытий. Установлено, что наблюдаемые изменения свойств покрытий обусловлены формированием пространственной структуры полимера с различной частотой поперечных связей. Показано, что введение в состав красок смеси АКП обеспечивает существенное повышение защитных свойств покрытий и высокую сохранность физико-механических свойств в сравнении с базовыми составами. За 9 000 ч испытаний в растворе NaCl прочностные характеристики покрытий снижаются примерно на 10–12 % от исходных. На основе результатов испытаний покрытий к действию соляного тумана показана возможность применения разработанных эпоксидных порошковых красок для эксплуатации в средах высокой атмосферно-коррозионной категории – С 5–1, включая нанесение покрытий непосредственно на металлическую поверхность (Direct to metal) без многостадийной подготовки поверхности металла для окрашивания.

Ключевые слова: порошковые эпоксидные краски, эпоксидный олигомер, тангенс угла диэлектрических потерь, структура, антикоррозионные свойства

Для цитирования. Антикоррозионная стойкость покрытий на основе порошковых эпоксидных красок, содержащих модификаторы / Т. А. Походина [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2024. – Т. 60, № 1. – С. 7–17. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-7-17>

T. A. Pochodina¹, N. V. Kulinich¹, V. V. Komar¹, O. Yu. Smirnova², N. P. Krutko¹

¹Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus
²Belarusian State University, Minsk, Belarus

**ANTI-CORROSION RESISTANCE OF COATINGS BASED ON POWDER EPOXY
PAINTS CONTAINING MODIFIERS**

Abstract. The corrosion resistance of coatings (thickness 70 μm) based on epoxy powder paints modified with aliphatic amine or a mixture of anticorrosive pigments to the action of sodium chloride solution and salt spray has been studied. It is showed that with the increase of molecular weight of initial epoxy oligomer and also at the incorporation of chemisorbing aliphatic amine, containing polar groups, to the decrease in the permeability of the sodium chloride solution into the coating material is observed. It has been established that the observed changes in the properties of the coatings are due to the formation of a spatial structure of the polymer with different cross-link frequencies. It is shown that the introduction of a mixture of anti-corrosion pigments into the composition of paints provides a significant increase in the protective properties of coatings and a high preservation of the physical and mechanical properties of coatings in comparison with the base compositions. For 9000 hours of testing in a sodium chloride solution, the strength characteristics of the coatings decrease by about 10–12 % from the original ones. Based on the results of tests of coatings to the action of salt spray, the possibility of using the developed epoxy powder paints for operation in environments of a high atmospheric-corrosive category – C 5–1, including the application of coatings directly on a metal surface (Direct to metal) without multi-stage preparation of the metal surface for painting, is shown.

Keywords: polyepoxy powder paints, epoxy oligomer, dielectric loss tangent, structure, anticorrosive properties

For citation. Pochodina T. A., Kulinich N. V., Komar V. V., Smirnova O. Yu., Krutko N. P. Anti-corrosion resistance of coatings based on powder epoxy paints containing modifiers. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2024, vol. 60, no. 1, pp. 7–17 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2024-60-1-7-17>

Введение. Разработка средств защиты металлов от коррозии – применение покрытий на основе лакокрасочных материалов – одна из важнейших научно-технических и экономических задач современного материаловедения. Покрытия на основе порошковых лакокрасочных материалов (в сравнении с традиционными красками) обладают более высокими физико-механическими показателями и имеют значительно более высокий ресурс работы вследствие отсутствия в их составе растворителей. Среди широкого ассортимента термореактивных порошковых лакокрасочных материалов покрытия на основе эпоксидных олигомеров отличаются высокими физико-механическими и диэлектрическими характеристиками, стойкостью к воздействию агрессивных сред, высокой адгезионной прочностью к различным подложкам.

Как известно, минеральные пигменты и наполнители позволяют регулировать некоторые свойства композиционных полимерных материалов: деформационно-прочностные, изолирующие противокоррозионные свойства, адгезионную прочность [1]. Метод повышения защитных свойств лакокрасочных покрытий посредством модифицирования их АКП находит широкое применение для противокоррозионной защиты металлов. Способность пигментов тормозить коррозионный процесс на границе металл–покрытие обусловлена торможением анодного или катодного либо одновременно обоих процессов электрохимической коррозии. Механизм противокоррозионного действия пигментов, как правило, включает целый ряд процессов, связанных с воздействием на анодный процесс или смещением потенциала в область катодной защиты, смещением рН в щелочную область, образованием оксидных пленок и ингибирующих комплексов, изменением диффузионных характеристик покрытий и т. д. [2]. В зависимости от химического состава и физических свойств лакокрасочное покрытие может выполнять роль диффузионного барьера, пассиватора или протектора. При этом защитные свойства покрытий определяются не только пассивирующими свойствами пигментов, входящих в состав покрытия, но и структурными параметрами полимерной пленки, а также адгезионной прочностью покрытия.

Цель настоящего исследования – изучение противокоррозионной стойкости покрытий на основе порошковых эпоксидных красок, модифицированных алифатическим амином или смесью АКП, к действию раствора NaCl и солевого тумана.

Материалы и методы. В качестве пленкообразователей использовали твердые эпоксидные олигомеры (ЭО) с эпоксидным весовым эквивалентом (EEW) 800–900 и 860–930 г/моль различных производителей (SIR INDUSTRIALE, OLIN Corporation), наполнители – смесь диоксида титана с микробаритом (базовые составы красок), модификаторы – алифатический амин (АМ) и смесь экологически чистых (не содержащих соединений тяжелых металлов) антикоррозионных пигментов АКП-1 и АКП-2 на основе фосфата цинка (ФЦ) и пигмента основного характера (ОП) с различным содержанием кристаллизационной воды: АКП-1 – 19,5 % и АКП-2 – 14 %. Для отверждения покрытий использовали смесь дициандиамида с ускорителем. Реакционная способность данного отвердителя зависит от характера распределения его в композиции и оптимальна при получении композиций методом экструзионного смешения в расплаве. В этой связи порошковые композиции получали методом экструзионного смешения в расплаве с использованием двухшнекового экструдера. После экструдирования сплав измельчали на мельнице тонкого помола с циклоном и просеивателем, позволяющим получать заданный гранулометрический состав краски. Характеристики исследуемых образцов представлены в табл. 1.

Формирование покрытий осуществляли методом электростатического напыления на пластины из стали марки Ст3. Величину гель-фракции определяли экстрагированием ацетоном растворимой части свободных пленок в аппарате Сокслета в течение 24 ч. Время гелеобразования измеряли на приборе гель-тестер GT-16 (Coesfeld Materialtest, Германия) по стандарту ГОСТ ИСО 8130.6.

Таблица 1. Характеристики исследуемых образцов

Table 1. Characteristics of the studied samples

№ образца	Характеристики эпоксидного олигомера		Характеристика образца	Условия отверждения, град/мин	Величина гель-фракции, %
	Марка смолы / производитель	ЕЕW, г/моль			
1	EPOSIR 7170 PG / SIR INDUSTRIALE	800–900	базовый состав	130/20	96
2	EPOSIR 7170 PG / SIR INDUSTRIALE	800–900	базовый состав + модификатор АМ (0,04 %)	130/20	97
3	EPOSIR 7170 PG / SIR INDUSTRIALE	800–900	базовый состав + смесь АКП-1 (10 %) при соотношении компонентов – ФЦ : ОП = 1 : 0,6	130/20 160/15	76 91
4	EPOSIR 7170 PG / SIR INDUSTRIALE	800–900	базовый состав + смесь АКП-2 (12 %), при соотношении компонентов – ФЦ : ОП = 1 : 0,4	130/20 160/15	84 94
5	EPOSIR 7170 PG / SIR INDUSTRIALE	800–900	базовый состав + АКП-2 (8 %), при соотношении компонентов – ФЦ : ОП = 1 : 0,4	150/20 160/20	89 95
6	D.E.R.664UE / OLIN Corporation	860–930	базовый состав	130/20	96
7	D.E.R.664UE / OLIN Corporation	860–930	базовый состав + модификатор АМ (0,04 %)	130/20	97
8	D.E.R.664UE / OLIN Corporation	860–930	базовый состав + АКП-1 (10 %), при соотношении компонентов – ФЦ : ОП = 1 : 0,6	130/20 160/15	84 93

Теплостойкость и соответственно плотность сшивки сетчатой структуры полимера оценивали диэлектрическим методом по температурным зависимостям тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) отвержденных покрытий. Характеристикой теплостойкости материала служила температура размягчения, которую определяли в точке пересечения касательных, проведенных к кривой температурной зависимости на участке подъема величины $\text{tg}\delta$ на кривых $\text{tg}\delta = f(T)$. Измерения тангенса угла диэлектрических потерь покрытий проводили на плоских образцах в соответствии с ГОСТ 22372 с применением трехэлектродной системы (измерительный, высоковольтный и охранный электроды) с использованием измерителя иммитанса E7-14 при частоте 1кГц. Для оценки температур размягчения использовали средние значения из результатов пяти параллельных измерений $\text{tg}\delta$.

В качестве модельной агрессивной среды использовали 3%-й раствор NaCl. Испытания защитных свойств покрытий проводили весовым методом при погружении покрытий в раствор электролита.

Коэффициенты диффузии D рассчитывали по кинетическим кривым солепоглощения (за 1 000 ч испытаний) с применением больцмановского решения уравнения второго закона Фика [3, 4]. Коэффициенты проницаемости P рассчитаны по формуле:

$$P = D \cdot S,$$

где P – коэффициент проницаемости, $(\text{кг} \cdot \text{м}) / (\text{м}^2 \cdot \text{с})$; D – коэффициент диффузии раствора NaCl в материал покрытия, $\text{м}^2/\text{с}$; S – коэффициент сорбции раствора NaCl в покрытие, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Коэффициент сорбции раствора NaCl определяли из кинетических зависимостей сорбции:

$$S = \Delta M_t / V,$$

где ΔM_t – количество сорбированного раствора NaCl за определенное время испытаний, равное t , кг; V – объем образца, м^3 .

Оценку внешнего вида покрытий после испытаний проводили по ГОСТ 9.407, твердость покрытий по Бухгольцу – по ГОСТ 22233 на приборе Elcometer 3095, прочность на удар – по ГОСТ 4765

на приборе У-2М, адгезию – по ГОСТ 31149 методом решетчатых надрезов. Стойкость покрытий к воздействию нейтрального соляного тумана (NSS) определяли по стандарту СТБ ИСО 9227 «Испытание на коррозию в искусственной атмосфере». Тест в соляном тумане выполняли в соответствии с п. 5.2.2 NSS с использованием камеры соляного тумана Q-FOG марки ССТ 600 производства корпорации Q-Lab (США).

Испытания к действию соляного тумана проводили следующим образом: специальным резцом на покрытиях делали надрезы (шириной 0,5 мм) до металла. Образцы с надрезами помещали в камеру соляного тумана испытываемой поверхностью покрытия вверх под углом ($20 \pm 5^\circ$) к вертикали. Подготовку поверхности проводили методом аморфного фосфатирования предварительно обезжиренных пластин металла (Ст3). Камера соляного тумана обеспечивала непрерывное распыление раствора NaCl с концентрацией 50 ± 5 г/дм³ и рН 6,5–7,2 при температуре 35 ± 2 °С. Средняя скорость сбора раствора в коллекторы для горизонтально собирающей площади 80 см² составляла $2_{-1}^{+0,5}$ мл/час, что эквивалентно 300_{+75}^{-150} мг/м² · сут осадка соли. Испытания проводили при непрерывном распылении солевого раствора в течение 1 500–2 000 ч. Оценку состояния покрытий после испытаний проводили по ИСО 4628.

Результаты и их обсуждение. Ранее нами было установлено, что введение в состав эпоксидных композиций антикоррозионных пигментов, содержащих кристаллизационную воду, при прочих равных условиях приводит к снижению скорости процесса отверждения и сдвигу температуры максимальной скорости процесса формирования полимера в более высокотемпературную область [5].

Для выбора условий отверждения покрытий изучены время гелеобразования, растекаемость расплава, величина гель-фракции при различных термовременных режимах отверждения. На основе результатов исследования можно отметить следующее. Растекаемость расплава в большей мере зависит от типа используемого ЭО и не изменяется существенно в зависимости от температуры. С ростом температуры отверждения наблюдаются снижение времени гелеобразования и увеличение содержания нерастворимого полимера. Из сопоставления величин времени гелеобразования при 140 °С следует, что эффективность отверждения композиций на основе смолы с ЕЕW = 860–930 г/моль (образцы 6 и 7, время гелеобразования – 318 и 243 с соответственно) выше, чем композиций с ЕЕW = 800–900 г/моль (образцы 1 и 2, время гелеобразования – 369 и 320 с соответственно, номера образцов соответствуют номерам в табл. 1).

Следует отметить, что введение модификатора увеличивает эффективность отверждения композиций (образцы 2 и 7). Время гелеобразования антикоррозионных композиций зависит от содержания и типа АКП и имеет более высокие величины, чем для базовых составов. Аналогично изменяется и величина гель-фракции (содержание нерастворимого полимера) изученных композиций в зависимости от температуры. Для составов композиций, содержащих АКП, для достижения высоких величин содержания нерастворимого полимера необходимо повышение температуры отверждения до 160–170 °С (см. табл. 1). В этой связи термовременные условия отверждения покрытий были выбраны исходя из содержания нерастворимого полимера (гель-фракции), равного 91–96 %.

Как известно, композиции на основе термореактивных олигомеров приобретают технически важные свойства лишь в результате превращения в сетчатый полимер, свойства которого в значительной мере определяются структурой и плотностью (регулярностью) полимерной сетки. Величина содержания нерастворимого полимера (гель-фракция) служит характеристикой только содержания нерастворимой части сетчатого полимера, но не критерием плотности сшивки и полноты отверждения. Чувствительным параметром [6–10], характеризующим процесс отверждения полимерных композиционных материалов (плотность сшивки и полноту отверждения), являются диэлектрические свойства покрытий, в частности температурные зависимости $\text{tg}\delta$. Резкое увеличение $\text{tg}\delta$ на кривых $\text{tg}\delta = f(T)$ с повышением температуры обусловлено размягчением покрытий. Сдвиг кривых $\text{tg}\delta = f(T)$ в сторону больших температур свидетельствует о более высокой относительной теплостойкости покрытий и более высокой плотности сшивки сетчатой структуры полимера. Авторы работ [6, 10] указывают на хорошую корреляцию между температурами размягчения T_p , определенными по кривым $\text{tg}\delta = f(T)$ и термомеханическим кривым.

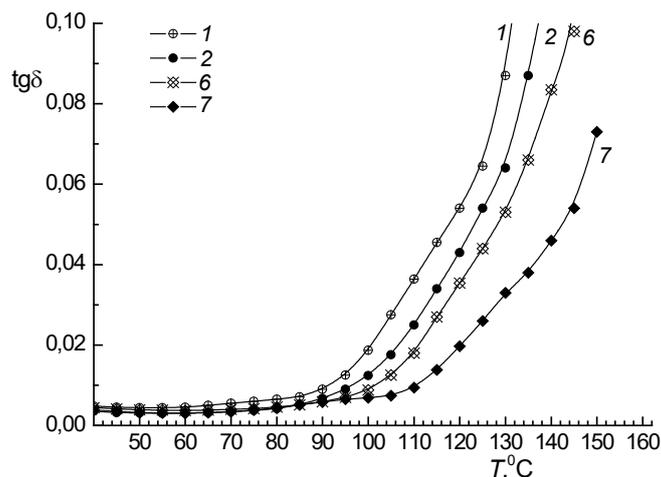


Рис. 1. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ покрытий на основе базовых составов (кривые 1, 6) и содержащих АМ (кривые 2, 7) (номера кривых соответствуют номерам образцов табл. 1, температурный режим отверждения, °C/мин: 130/20)

Fig. 1. Temperature dependences of the dielectric loss angle tangent of coatings based on main composition (1, 6) and containing aliphatic amine (2, 7) (the curve numbers correspond to the numbers of the samples in Table 1, temperature mode of curing, °C/min: 130/20)

Для оценки структуры отвержденных покрытий измерены температурные зависимости $\text{tg}\delta$ покрытий, содержащих АМ (рис. 1). Как видно из данных рисунка, модификация порошковых композиций АМ приводит к увеличению T_p в сравнении с базовым составом, не содержащим АМ. При этом при прочих равных условиях молекулярные характеристики ЭО оказывают влияние на величину T_p . Покрытия на основе ЭО с большим ЕЕВ (кривые 6, 7) имеют более высокую T_p и соответственно более высокую плотность сетчатой структуры полимера, чем покрытия на основе ЭО с меньшим ЕЕВ (кривые 1, 2).

На рис. 2 приведены температурные зависимости $\text{tg}\delta$ покрытий, содержащих АКП. Из сопоставления кривых следует, что температуры размягчения покрытий, содержащих АКП-1 (кривая 3) и АКП-2 (кривая 4), близки. Это позволяет предположить, что в выбранных условиях отверждения

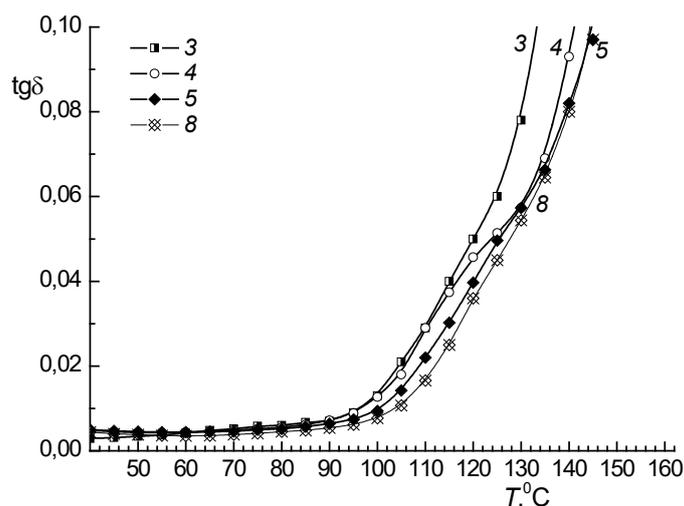


Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ покрытий на основе порошковых эпоксидных композиций, содержащих АКП (номера кривых соответствуют номерам образцов табл. 1, температурный режим отверждения, °C/мин: 160/15)

Fig. 2. Temperature dependences of the dielectric loss angle tangent of coatings based on epoxy powder compositions containing anticorrosive pigments (the curve numbers correspond to the numbers of the samples in Table 1, temperature mode of curing, °C/min: 160/15)

плотность сетчатой структуры отвержденных покрытий, содержащих АКП-1 и АКП-2, отличается незначительно.

При равной концентрации АКП-1 (кривые 3 и 8) видно, что для покрытия на основе ЭО с большим ЕЕВ (кривая 8) наблюдается сдвиг T_p в более высокотемпературную область (аналогично данным рис. 1), что указывает на более высокую плотность сетчатой структуры полимера образца 8.

С уменьшением концентрации АКП-2 (кривые 4 и 5 с ЕЕВ 800–900 г/моль) величина T_p увеличивается, и образец покрытия с меньшей концентрацией (кривая 5) характеризуется более высокой плотностью сетчатой структуры, почти идентичной образцу с ЕЕВ 860–930 г/моль (кривая 8).

Как известно, начальным этапом химического разрушения покрытий принято считать диффузию и сорбцию агрессивных агентов. Одним из критериев, обеспечивающих высокие защитные свойства покрытий, является низкая проницаемость агрессивных сред в материал покрытий.

На рис. 3 представлены кинетические кривые солепоглощения для эпоксидных покрытий, полученных на основе базовых составов (кривые 1, 6), модифицированных АМ (кривые 2, 7) и антикоррозионными пигментами (кривые 3–5, 8), при длительности испытаний 1 000 и 6 000 ч. Как видно из рис. 3, после достижения равновесных значений сорбированной соли наблюдается монотонное увеличение солепоглощения покрытий (кривые 1, 3, 6, 7). Возможно, это связано с протеканием в покрытиях изменений, обусловленных формированием полимолекулярных слоев сорбированной воды и соли в структуре полимерной пленки [11]. Солепоглощение образцов покрытий (кривые 2, 4, 5 и 8) почти не меняется после достижения равновесных значений. С увеличением длительности испытаний до 150 суток для образцов на основе базовых составов (кривые 1, 6) и для образца, содержащего смесь АКП-1 на основе ФЦ и ОП с высоким содержанием кристаллической воды, наблюдается резкое увеличение солепоглощения (кривая 3). В некоторой мере указанный рост солепоглощения связан с нарушением сплошности покрытий вследствие формирования пузырей (в большей степени это характерно для образца 1).

Модификация базовых составов композиций АМ приводит к снижению солепоглощения в сравнении с покрытиями на основе базового состава (см. рис. 3).

В табл. 2 приведены коэффициенты диффузии (D) и проницаемости (P) покрытий за 1 000 и 5 000 ч испытаний, рассчитанные по кинетическим кривым солепоглощения. Как видно из табл. 2, также наблюдаются снижение скорости диффузии соли в материал покрытий и уменьшение проницаемости покрытий, модифицированных АМ (образцы 2 и 7), что следует из сопо-

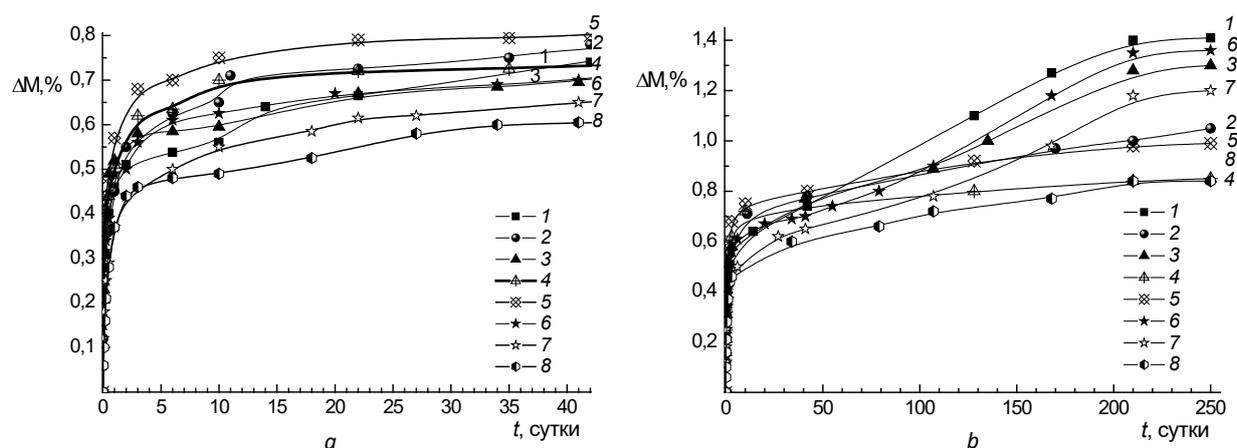


Рис. 3. Кинетические кривые поглощения 3%-го раствора NaCl для покрытий на основе базового состава (кривые 1, 6) покрытий, содержащих АМ (кривые 2, 7), и покрытий, содержащих АКП (кривые 3, 5, 8): a – начальный период испытаний; b – длительность испытаний 250 суток (6 000 ч) (номера кривых соответствуют номерам образцов табл. 1)

Fig. 3. Kinetic absorption curves of 3 % sodium chloride solution for coatings based on main composition (1, 6) containing aliphatic amine (2, 7) and containing anticorrosive pigments (3, 5, 8): a – the initial period of testing; b – test duration 250 days (6 000 hours) (the curve numbers correspond to the numbers of the samples in Table 1)

ставления образцов 1, 2 и 6, 7. При этом наиболее значительные изменения величин D и P характерны для покрытий на основе эпоксидного олигомера с большей молекулярной массой. Коэффициент диффузии раствора соли и проницаемость покрытий (табл. 2, образцы 6 и 7) более чем в 2 раза ниже, чем аналогичные величины для базового состава (образец 6).

Наблюдаемое уменьшение величины солепоглощения модифицированных АМ покрытий, очевидно, обусловлено формированием покрытий с большей частотой пространственной сетки полимера, что следует из сопоставления кривых 1, 2 и 6, 7 (см. рис. 1). Однако необходимо отметить, что, несмотря на низкие величины D и P (указывающие на высокие защитные свойства покрытий), для данных покрытий с ростом длительности испытаний более 4 000 ч наблюдается нарушение сплошности за счет формирования пузырей на поверхности покрытий (табл. 3).

Покрытия, содержащие АКП, на начальном этапе испытаний (рис. 3, а) характеризуются более высокой скоростью солепоглощения, чем покрытия на основе базовых составов. Из сопоставления коэффициентов диффузии покрытий, полученных на основе ЭО, различающихся ЕЕW (при равной концентрации АКП – табл. 2, образцы 3 и 8), видно, что с увеличением молекулярной массы ЭО наблюдается уменьшение скорости диффузии солевого раствора в материал покрытий и проницаемости. Это, как и для покрытий, модифицированных АМ, очевидно обусловлено структурными параметрами пространственной сетки полимера: формированием при отверждении пространственной структуры полимера с более частыми поперечными связями (рис. 2, кривые 3 и 8).

Таблица 2. Коэффициенты диффузии и проницаемости покрытий после испытаний в 3%-м растворе NaCl
Table 2. Diffusion and permeability coefficients of coatings after testing in 3 % NaCl solution

Характеристики поверхности покрытий	Образцы							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Толщина покрытий, мкм	70	70	70	70	75	70	70	95
Термовременной режим отверждения, °C /мин	130/20	130/20	160/15	160/15	160/15	130/20	130/20	160/15
Коэффициент диффузии $*D \cdot 10^{15}$, м ² /с	14	12	13	16	18	12	5,5	5,4
Коэффициент проницаемости $P \cdot 10^{13}$, кг · м/м ² · с после 1 000 ч	2,0	1,0	1,3	1,3	1,6	1,4	0,6	0,6
Коэффициент проницаемости $P \cdot 10^{13}$, кг · м/м ² · с после 5 000 ч	3,2	1,7	2,2	1,3	1,6	2,4	0,8	0,7

Примечание: * величины D рассчитаны за 1 000 ч испытаний в растворе NaCl.

Следует отметить, что увеличение толщины покрытий до 120–125 мкм приводит к снижению коэффициента проницаемости водного раствора соли в материал покрытий с ростом длительности испытаний. Так, коэффициент проницаемости для образца 1 при продолжительности 1 000 ч испытаний составляет $1,4 \cdot 10^{-13}$ и при продолжительности 5 000 ч – $2,0 \cdot 10^{-13}$ кг · м/м² · с.

В качестве критерия оценки защитной способности покрытий использовали площадь разрушения покрытия в результате образования пузырей, изменение физико-механических показателей покрытий (табл. 3). Необходимо отметить, что за время испытаний на поверхности покрытий не наблюдалось иных видов разрушения (отслаивание, сморщивание, растрескивание и др.), кроме образования пузырей.

Как видно из данных табл. 3, с ростом длительности испытаний более 6 000 ч для покрытий на основе базовых составов и составов, модифицированных АМ, наблюдается возникновение пузырей. Образование пузырей, как известно, обусловлено в основном ослаблением прочности адгезионных связей на поверхности границы раздела (металл–покрытие) за счет внедрения молекул раствора на границу раздела, а также различной активностью паров по обе стороны покрытия и наличием на границе раздела осмотически активных водорастворимых веществ.

Процесс ослабления межфазных адгезионных связей определяется природой этих связей, их энергией и зависит от типа агрессивной среды. Немаловажную роль играет в данном случае и кинетический фактор: скорость движения раствора соли к межфазной поверхности, которая определяется структурой полимера.

Существенное снижение солепоглощения, которое с увеличением длительности испытаний наблюдается для покрытий, содержащих АКП (рис. 3, кривые 4, 5, 8), обеспечивает целостность покрытий к действию раствора NaCl за достаточно длительный срок экспозиции – 9 000 ч. Исключение составляет образец 3, для которого при увеличении длительности испытаний более 3 000 ч наблюдаются рост солепоглощения и формирование пузырей. Это, по-видимому, связано с более высокой концентрацией ОП в образце (табл. 1), что, в свою очередь, требует более жестких режимов отверждения (повышение температуры или длительности отверждения), а также, возможно, созданием в коррозионной ячейке под лакокрасочным покрытием избыточной концентрации гидроксильных ионов, аналогично описанному для ОП [1].

Таблица 3. Свойства покрытий после испытаний в 3%-м растворе NaCl в течение 9 000 ч

Table 3. Properties of coatings after testing in 3% NaCl solution for 9 000 hours

Характеристики поверхности покрытий	Образцы							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Толщина покрытий, мкм	70	70	70	70	75	70	70	95
Термовременной режим отверждения, °С /мин	130/20	130/20	160/15	160/15	160/15	130/20	130/20	160/15
Площадь разрушения покрытия, %:								
3 000 ч	2	0	0	0	0	0	0	0
6 000 ч	5,5	0,3	0,4	0	0	0,8	0,4	0
9 000 ч	70	2	1,4	0	0	6	3,5	0
Адгезия, баллы	1	0	0	0	0	0	0	0
Прочность покрытий на удар до и после испытаний, см	90/30	140/80	160/140	180/170	180/170	180/160	90/80	180/160
Прочность при растяжении до и после испытаний, мм	7,2/3	6/3,5	9/8	9,7/8	9/7	5,7/3,3	5,7/4,8	6,8/6,7
Твердость по Бухгольцу до и после испытаний, усл. ед.	111/91	100/100	100/100	100/100	100/100	111/105	100/100	111/100
Блеск до и после испытаний, под $\angle 60^\circ$, %	94/90	80/80	81/70	88/86	65/65	80/78	80/80	70/67
Обобщенная оценка состояния покрытия по ГОСТ 9.407-2015	A35	A32	A32	A30	A30	A34	A33	A30

Как следует из данных табл. 3, введение в состав порошковых эпоксидных красок смеси АКП обеспечивает достаточно высокую сохранность декоративных и физико-механических свойств покрытий. Прочностные характеристики покрытий, содержащих АКП (прочность покрытий на удар и прочность при растяжении по Эриксену), сохраняются на уровне 88–90 % от исходных, для базовых составов красок – на уровне 30–60 % (в зависимости от молекулярной массы исходного ЭО). После 9 000 ч экспозиции покрытий в растворе NaCl для покрытий, содержащих АКП, величина прочности на удар составляет 170–180 см, прочность при растяжении – 7–8 мм. Для базовых составов наблюдается существенное уменьшение этих величин, в большей мере для образца 1. После удаления покрытия на металле отсутствуют следы подпленочной коррозии, за исключением базового состава 1.

Для покрытий на основе ЭО с эпоксидным эквивалентом 860–930 г/моль (D.E.R. 664 UE) проведены испытания на стойкость к действию нейтрального соляного тумана: образец А – на основе базового состава порошковой краски, не содержащего АКП; образец Б – базовый состав краски, модифицированный АКП-2; образец Б-1, аналогичен образцу Б, но с иной подготовкой поверхности. Покрытия получали методом электростатического напыления краски на металл (СтЗ), предварительная подготовка металла для образцов А и Б: щелочное обезжиривание, железное фосфатирование, промывка дистиллированной водой, сушка, для образца Б-1 – обезжиривание и дробеструйная обработка металла до степени не ниже Sa 2½ (по ISO 8501-1).

В табл. 4 представлены результаты испытаний коррозионной стойкости покрытий к действию нейтрального соляного тумана.

Таблица 4. Результаты испытаний коррозионной стойкости покрытий к действию нейтрального соляного тумана в течение 2 000 ч

Table 4. The results of testing corrosion resistance of coatings to the action of neutral salt spray for 2 000 hours

Характеристики покрытий	Норма по ИСО 12944-6	Фактический результат исследования, баллы					
		А		Б		Б-1	
Толщина покрытия, мкм	–	90	115	115	100	120	140
Величина распространения коррозии от надреза, мм	не более 1	1,7	1,5	0,9	1,0	1,3	1
Состояние поверхности:							
пузыри по ИСО 4628-2	0(S0)	2(S2)		0(S0)		0(S0)	
коррозия по ИСО 4628-3	Ri0	Ri0		Ri0		Ri0	
растрескивание по ИСО 4628-4	0(S0)	0(S0)		0(S0)		0(S0)	
отслаивание по ИСО 4628-5	0(S0)	0(S0)		0(S0)		0(S0)	

Как видно из данных табл. 4, для покрытий на основе порошковых красок, содержащих смесь АКП-2, величина распространения коррозии от надреза за 2 000 ч испытаний в нейтральном соляном тумане не превышает 1 мм (образец Б). С увеличением толщины покрытия величина распространения коррозии от надреза уменьшается для всех образцов. В отличие от базового состава за время испытаний не наблюдается нарушений сплошности покрытий (пузыри, растрескивание, коррозия, отслаивание), что позволяет рекомендовать их для эксплуатации в средах высокой атмосферно-коррозионной категории – С 5–1 (согласно СТБ ISO 12944-3-2009) с ожидаемым сроком службы покрытий более чем 15 лет (согласно ISO 12944-6-2009). После удаления покрытия поверхность металла для всех образцов чистая, без коррозионных очагов.

Необходимо отметить, что образец Б-1 имеет достаточно высокие показатели по стойкости к коррозии (время испытаний – 2 000 ч). Подобные покрытия, наносимые непосредственно на металл (Direct to metal coatings), могут значительно повысить эффективность производства в сравнении с многостадийной подготовкой поверхности металла для окрашивания и, следовательно, снизить затраты на производство покрытий, но при этом они должны не только соответствовать жестким требованиям по производительности, но и обеспечивать высокую антикоррозионную защиту. В более суровых и неблагоприятных условиях эксплуатации покрытий можно использовать подобные двух- или трехслойные системы. Как следует из данных табл. 4, величина распространения коррозии от надреза с ростом толщины покрытия для образцов Б-1 уменьшается до 1 мм.

Заключение. Исследована коррозионная стойкость покрытий (толщина 70 мкм) на основе порошковых эпоксидных красок, модифицированных АМ или смесью АКП, к действию раствора NaCl. Показано, что с ростом молекулярной массы исходного ЭО, а также при введении в состав красок хемосорбирующегося АМ, содержащего полярные группы, наблюдается снижение проницаемости раствора NaCl в материал покрытий. Установлено, что наблюдаемые изменения диффузионных свойств покрытий обусловлены формированием пространственной структуры полимера с различной частотой поперечных связей.

Установлено, что введение в состав красок смеси АКП обеспечивает существенное повышение защитных свойств покрытий в сравнении с базовыми составами. За 9 000 ч испытаний для покрытий, содержащих смеси АКП, не наблюдается очагов коррозии, нарушения сплошности покрытий (пузыри, отслаивание, сморщивание, растрескивание), что свидетельствует о прочности межфазных адгезионных связей на границе раздела покрытие–металл. Обобщенная оценка внешнего вида и комплекса защитных свойств покрытий после испытаний к статическому действию 3%-го раствора NaCl соответствует А30 (для оптимальных образцов, содержащих АКП). Показано, что после испытаний покрытия на основе красок, содержащих АКП, сохраняют высокие физико-механические показатели: прочностные характеристики покрытий (прочность покрытий на удар и прочность при растяжении) уменьшаются примерно на 10–12 %, адгезионная прочность и твердость по Бухгольцу остаются без изменений.

При действии соляного тумана в течение 2 000 ч не наблюдается нарушения сплошности покрытий (пузыри, растрескивание, коррозия, отслаивание) и коррозии за пределами 1 мм от надреза, что позволяет рекомендовать разработанные составы эпоксидных порошковых красок для эксплуатации в средах высокой атмосферно-коррозионной категории – С 5–1 (СТБ ISO 12944-2-2009) с ожидаемым сроком службы покрытий более чем 15 лет (согласно СТБ ISO 12944-6-2009).

Список использованных источников

1. Индейкин, Е. А. Пигментирование лакокрасочных материалов / Е. А. Индейкин, Л. Н. Лейбзон, И. А. Толмачев. – Л.: Химия, 1986. – 160 с.
2. Розенфельд, И. Л. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями / И. Л. Розенфельд. – М.: Химия, 1987. – 224 с.
3. Малкин, А. Я. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения / А. Я. Малкин, А. Е. Чалых. – М.: Химия, 1979. – 304 с.
4. Сорбция и диффузия воды в хитинах и хитозанах / А. Е. Чалых [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2014. – Т. 56, № 5. – С. 526–535. <https://doi.org/10.7868/S2308112014050034>
5. Комарь, В. В. Коррозионностойкие покрытия на основе эпоксидных порошковых красок / В. В. Комарь, Т. А. Походина, Е. В. Зарецкая // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: сб. докл. VII Междунар. науч.-техн. конф., Гродно, 27–28 сент. 2007 г. / Гр. ГУ им. Я. Купалы. – Гродно: Геопринт, 2007. – С. 370–375.
6. Касатонов, И. С. Метод контроля процесса отверждения полимерных композитов по диэлектрическим характеристикам / И. С. Касатонов // Вопр. соврем. науки и практики. Ун-т им. В. И. Вернадского. – 2012. – № 1. – С. 353–357.
7. Диэлектрические свойства эпоксидных компаундов / С. Н. Антонов [и др.] // Пластич. массы. – 1967. – № 2. – С. 37–38.
8. Иржак, Т. Ф. Эпоксидные нанокompозиты / Т. Ф. Иржак, В. И. Иржак // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2017. – Т. 59, № 6. – С. 485–522. <https://doi.org/10.7868/S2308112017060049>
9. Способ определения температурных характеристик области стеклования полимерных материалов с применением диэлектрического анализа. Часть 1. Описание / А. С. Иванецкий [и др.] // Пластич. массы. – 2019. – № 3–4. – С. 28–31. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2019-3-4-28-31>; Способ определения температурных характеристик области стеклования полимерных материалов с применением диэлектрического анализа. Часть 2. Опробование / А. С. Иванецкий [и др.] // Пластич. массы. – 2019. – № 5–6. – С. 30–32. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2019-5-6-30-32>
10. Исследование молекулярной подвижности сложных эфиров целлюлозы с замещенными ароматическими кислотами методом диэлектрических потерь / А. В. Протопопов [и др.] // Пластич. массы. – 2012. – № 2. – С. 28–30.
11. Манин, В. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации / В. Н. Манин, А. Н. Громов. – Л.: Химия, 1980. – 248 с.

References

1. Indeikin E. A., Leibzon L. N., Tolmachev I. A. *Pigmentation of paintwork materials*. Leningrad, Khimiya Publ., 1986. 160 p. (in Russian).
2. Rosenfeld I. L. *Protection of metals against corrosion by paint and varnish coatings*. Moscow, Khimiya Publ., 1987. 224 p. (in Russian).
3. Malkin A. Ya. *Diffusion and viscosity of polymers*. Moscow, Khimiya Publ., 1979. 304 p. (in Russian).
4. Chalykh A. E., Petrova T. F., Khasbiullin R. R., Oserin A. N. Water sorption on and water diffusion in chitin and chitosan. *Polymer Science. Series A*, 2014, vol. 56, pp. 614–622. <https://doi.org/10.1134/S0965545X14050034>
5. Komar V. V., Pokhodina T. A., Zaretskaya E. V. Corrosion-resistant coatings based on epoxy powder paints. *Sbornic docladov VII mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii "Energo- i materialsberegayushchiye ekologicheski chistyye tekhnologii [Collection of reports of the VII International Scientific and Technical Conference "Energy-and material-saving environmental friendly technologies, Grodno, September 27–28, 2007]*. Grodno, Geoprint Publ., 2007, pp. 370–375 (in Russian).
6. Kasatonov I. S. Method for controlling the curing process of polymer composites by dielectric characteristics. *Voprosy sovremennoi nauki i praktiki. Universitet im. V. I. Vernadskogo = Problems of Contemporary Science and Practice. Vernadsky University*, 2012, no. 1, pp. 353–357 (in Russian).
7. Antonov S. N. Dielectric properties of epoxy compounds. *Plasticheskie massy*, 1967, no. 2, pp. 37–38 (in Russian).
8. Irzhak T. F., Irzhak V. I. Epoxy Nanocomposites. *Polymer Science. Series A*, 2017, vol. 59, no. 6, pp. 791–825. <https://doi.org/10.1134/s0965545x17060049>
9. Ivanitsky A. S., Kordo A. A., Boyko L. I., Tomchani O. V. Method for determining the temperature characteristics of the glass transition region of polymeric materials using dielectric analysis. Part 1. Description. *Plasticheskiye massy*, 2019, no. 3–4, pp. 28–31 (in Russian). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2019-3-4-28-31>; Ivanitsky A. S., Kordo A. A., Boyko L. I., Tomchani O. V. Method for determining the temperature characteristics of the glass transition region of polymeric

materials using dielectric analysis. Part 2. Testing. *Plasticheskiye massy*, 2019, no. 5–6, pp. 30–32 (in Russian). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2019-5-6-30-32>

10. Protopopov A. V., Konshin V. V., Chemeris N. A., Chemeris M. M., Skurydina E. M., Kovalenko A. A. Studying the molecular mobility of cellulose esters with substituted aromatic acids by dielectric loss method. *Plasticheskiye massy*, 2012, no. 2, pp. 28–30 (in Russian).

11. Manin V. N., Gromov A. N. *Physical and chemical resistance of polymeric materials under operating conditions*. Leningrad, Khimiya Publ., 1980. 248 p. (in Russian).

Информация об авторах

Походина Татьяна Александровна – научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: 2119ta@igic.bas-net.by

Кулинич Наталья Владимировна – научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kulinich.55@yandex.by

Комарь Валентина Васильевна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dvvk@tut.by

Крутько Николай Павлович – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, генеральный директор. Государственное научно-производственное объединение «Химические продукты и технологии» (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Смирнова Ольга Юрьевна – старший преподаватель. Белорусский государственный университет (пр-т Независимости, 4, Минск, Республика Беларусь). E-mail: smirno@bsu.by

Information about the authors

Pochodina Tatsiana A. – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: 2119ta@igic.bas-net.by

Kulinich Natalia V. – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kulinich.55@yandex.by

Komar Valentina V. – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dvvk@tut.by

Krutko Nikolay P. – Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Professor, Director General. State Research and Production Association «Chemical Products and Technologies» (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krutko@igic.bas-net.by

Smirnova Olga Yu. – Senior Lecturer. Belarusian State University (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: smirno@bsu.by