

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 667.6, 665.5, 633.8

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2025.1.1/20>

Андріянова М.В.

Навчально-науковий інститут «Український державний хіміко-технологічний університет»
Українського державного університету науки і технологій

Приходько Д.М.

Навчально-науковий інститут «Український державний хіміко-технологічний університет»
Українського державного університету науки і технологій

Коваль Д.С.

Навчально-науковий інститут «Український державний хіміко-технологічний університет»
Українського державного університету науки і технологій

Ясногор М.В.

Навчально-науковий інститут «Український державний хіміко-технологічний університет»
Українського державного університету науки і технологій

Головенко В.О.

Навчально-науковий інститут «Український державний хіміко-технологічний університет»
Українського державного університету науки і технологій

Черваков О.В.

Навчально-науковий інститут «Український державний хіміко-технологічний університет»
Українського державного університету науки і технологій

АНТИКОРОЗІЙНІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ ЗАХИСТУ ВЕЛИКОГАБАРИТНИХ МЕТАЛЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ

Металеві конструкції є основою багатьох інфраструктурних та інженерних рішень у сучасному світі, охоплюючи будівництво, транспорт, енергетику, машинобудування, а також нафтову та хімічну промисловість. Їх висока міцність, довговічність і здатність витримувати значні навантаження роблять метали незамінними у складних умовах експлуатації. Проте одним із головних викликів, пов'язаних із використанням металів, є їхня схильність до корозії – процесу поступового руйнування під впливом навколишнього середовища. Корозія металів не лише знижує експлуатаційні характеристики конструкцій та створює серйозні економічні збитки, а й проявляється в екологічних аспектах, таких як забруднення ґрунтів і вод.

Ефективним і широко застосовуваним підходом до вирішення проблеми корозії є використання захисних покриттів, які утворюють бар'єр між металевою поверхнею та агресивними зовнішніми чинниками. Серед різноманіття сучасних матеріалів для антикорозійного захисту особливе місце займають епоксифенольні композиції. Вони характеризуються високою адгезією до металевих поверхонь, хімічною стійкістю, термостабільністю та тривалим терміном експлуатації. Завдяки цим властивостям епоксифенольні покриття широко використовуються для захисту металевих конструкцій у морських, хімічно агресивних і високо вологих середовищах.

У даній роботі досліджено фізико-механічні та антикорозійні властивості епоксифенольних композицій, отриманих на основі бутанолізованих продуктів конденсації дифенілолпропану та формальдегіду, модифікованих тригліцидами рослинного походження (БДФО), та епоксидної смоли ЕД-20. Встановлено, що композиції, отримані шляхом суміщення компонентів при нормальних умовах (20°C), здатні утворювати покриття з високим комплексом фізико-механічних властивостей та високою

адгезією до металів. За оцінкою стійкості та терміном слугування покриття на основі розроблених епоксифенольних композицій характеризуються відмінними бар'єрними та антикорозійними властивостями при експлуатації в атмосфері С4 з прогнозованим терміном захисту до 5 років. Встановлено, що нанесення композиції не потребує попередньої спеціальної підготовки металевої поверхні та при цьому утворюється довговічне, міцне і атмосферостійке покриття перспективне для антикорозійного захисту великогабаритних металевих конструкцій.

Ключові слова: епоксифенольні композиції, борвмісні дифенілолпропанформальдегідні олігомери, покриття, антикорозійні властивості.

Постановка проблеми. Антикорозійний захист великогабаритних металевих виробів – головна проблема у рішенні питання забезпечення довговічності металевих конструкцій [1, 2]. Під руйнівним впливом атмосферної дії та агресивних середовищ металеві конструкції поступово втрачають свої первинні властивості та зовнішній вигляд, що значно впливає на їх міцність. Серед основних методів антикорозійного захисту металевих виробів (електрохімічний, фаолітування та ін.), найбільш технологічно та економічно вигідним є застосування лакофарбових матеріалів (ЛФМ) [3]. Цей метод дозволяє обробляти металоконструкції великих габаритів та складної конфігурації.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Традиційно захист металевих конструкцій при використанні ЛФМ проводять у декілька етапів. Перший – нанесення ґрунтового шару при використанні ґрунтовок, які містять у своєму складі фосфати. Другий – формування поверхневого шару при використанні спеціальних фарб та емалей, у більшості на основі органорозчинних плівкоутворювачів (хлорованого полівінілхлориду та ін.). Такий метод захисту ефективний, але досить трудомісткий та технологічно складний.

У зв'язку з цим найбільш актуальним є ЛФМ, з використанням декількох шарів яких, можливо досягти необхідного рівня захисту від корозії навіть при нанесенні на неочищену (непідготовлену традиційними методами) поверхню. Основним недоліком дотепер розроблених ЛФМ є наявність в їх складі легколетючих органічних сполук, і навіть токсичних речовин (залишків фенолу, тощо). Це обумовлює небезпечність роботи як з вихідними ЛФМ, так і експлуатації покриттів на їх основі [1-3].

Раніше нами було розроблено метод синтезу плівкоутворювачів на основі бутанолізованих продуктів конденсації дифенілолпропану та формальдегіду, модифікованих тригліцеридами рослинного походження (БДФО) [4]. Дифенілолпропан є найбільш екологічно безпечний серед фенолів та надає відповідним олігомерам на його

основі антиоксидантні властивості. Синтезовані плівкоутворювачі значно менш токсичні, ніж традиційні фенольні смоли, що виробляються в Україні. Однак, їх недоліком є твердження при підвищених температурах або протягом тривалого при нормальних умовах (при 20°C).

Постановка завдання. Метою статті є дослідження антикорозійних та фізико-механічних характеристик покриття на основі епоксифенольних композицій, отриманих шляхом суміщення на холоду (при 20°C) БДФО та епоксидної смоли ЕД-20.

Виклад основного матеріалу. Об'єктом дослідження були епоксифенольні композиції, отримані шляхом суміщення при нормальних умовах (при 20-25°C) при різних співвідношеннях БДФО, модифікованого соняшниковою олією, епоксидної смоли ЕД-20 та затверджувача поліетиленполіаміну (ПЕПА).

Синтез плівкоутворювачів на основі бутанолізованих продуктів конденсації дифенілолпропану та формальдегіду, модифікованих тригліцеридами рослинного походження здійснювали за методикою [4].

Термогравіметричний аналіз плівок покриття на основі БДФО та епоксифенольних композицій проводили з використанням приладу TA Instruments TGA Q-50 в інтервалі температур від 20°C до 700°C при швидкості нагріву 5°C/хв.

Епоксифенольні композиції є одними з найбільш перспективних лакофарбових матеріалів, які знаходять широке застосування у промисловості для отримання покриттів спеціального призначення [1, 3]. Головною галуззю їх застосування є антикорозійний захист металевих конструкцій і технологічного устаткування, що експлуатуються в умовах агресивної атмосфери хімічних, нафтопереробних, металообробних виробництв.

Тому такі покриття повинні мати цілу низку цінних властивостей, таких як висока еластичність і адгезійна міцність, термостабільність, універсальна хімічна стійкість. Вирішенню цих питань сприяє застосування в епоксифенольних

композицій найрізноманітніших за своєю структурою і властивостями олігомерів. До складу епоксифенольних композицій входять епоксидні олігомери і фенолформальдегідні олігомери, причому останні в значній мірі визначають властивості одержуваних покриттів.

В процесі роботи було встановлено, що отримані композиції на основі бутанолізованих продуктів конденсації дифенілолпропану та формальдегіду, модифікованих тригліцеридами рослинного походження та епоксидної смоли ЕД-20 при кімнатній температурі здатні формувати плівки покриття з високим комплексом фізико-механічних властивостей (табл. 1) і високою адгезією до металів, в тому числі, до алюмінієвих сплавів.

Виявлено, що змінюючи співвідношення БДФО і епоксидної складової можна суттєво змінювати адгезію, твердість, термостабільність, кислотостійкість, еластичність епоксифенольних композицій.

Для визначення оптимального співвідношення епоксидної смоли ЕД-20 до БДФО, було виготовлено зразки з різним співвідношенням, таким як 5% ЕД-20 : 95% БДФО, 20% ЕД-20 : 80% БДФО, 30% ЕД-20 : 70% БДФО, 50% ЕД-20 : 50% БДФО та проведено дослідження фізико-механічні показників, отриманні значення яких занесені до таблиці 1.

Встановлено, що для всіх композицій характерно збільшення твердості протягом 7 діб. Це обумовлено проходженням процесів затвердіння з формуванням сітчастої структури, що підтверджується зростанням показників гель-фракції (табл. 1).

На основі результатів експериментальних досліджень (табл. 1) можна констатувати, що за показниками твердості і еластичності оптимальне співвідношення компонентів в компози-

ції складає 50% епоксидного олігомеру ЕД-20 і 50% БДФО. При співвідношенні 5%-ЕД-20 до 95%-БДФО суттєвих змін не має, а при співвідношенні 20%-ЕД-20 до 80%-БДФО та 30%-ЕД-20 до 70%-БДФО спостерігається зменшення часу затвердіння, та збільшення твердості покриття, проте найбільшій зміні покриття набуває при співвідношенні 50 на 50.

У рамках даної роботи було здійснено порівняльний аналіз реологічних властивостей БДФО та композицій на основі БДФО та смоли ЕД-20. За даними рис. 1 для вихідного БДФО та композицій на його основі зі смолою ЕД-20 характерна класична для лакофарбових матеріалів псевдопластична течія. Тобто суміщення на холоду епоксидного і фенолоформальдегідного олігомерів призводить до зміни структурної організації суміші олігомерів і зміни розмірів асоціатів. При цьому зі збільшенням терміну зберігання від 24 годин (рис. 1а) до 30 діб (рис. 1в) характер реограм змінюється. Відповідно до яких можна стверджувати, що додавання до БДФО епоксидної смоли ЕД-20 понижує в'язкість лакофарбового матеріалу.

Відповідно даним термогравіметричного аналізу плівкоутворювачі на основі композицій БДФО та епоксидної смоли працездатні при температурах до 175-200°C. При цьому, термостабільність композиції збільшується зі зростанням кількості епоксидної складової.

Встановлено, що поряд з високою термічною стабільністю, покриття на основі епоксифенольних композицій, завдяки особливостям хімічної будови, характеризуються гарними антикорозійними властивостями. Так, було здійснено порівняльну оцінку стійкості та терміну роботи покриттів на вихідного БДФО та епоксифенольних композицій на його основі зі смолою ЕД-20.

Оцінка стійкості та термін працездатності покриттів були оцінені при статичній дії неорга-

Таблиця 1

Фізико-механічні показники епоксифенольних композицій з різним співвідношенням БДФО до ЕД-20

Композиція	Час висихання, год	Твердість, ум.од., через			Еластичність, мм	Гель фракція, через	
		1 добу	3 доби	7 діб		3 доби	7 діб
БДФО	0,5	0,40	0,50	0,60	1	34	46
5% ЕД-20 : 95% БДФО	1	0,38	0,43	0,63	2	36	58
20% ЕД-20 : 80% БДФО	1,2	0,34	0,50	0,65	2	40	60
30% ЕД-20 : 70% БДФО	2	0,38	0,50	0,67	2	40	66
50% ЕД-20 : 50% БДФО	2	0,40	0,60	0,68	3	40	74

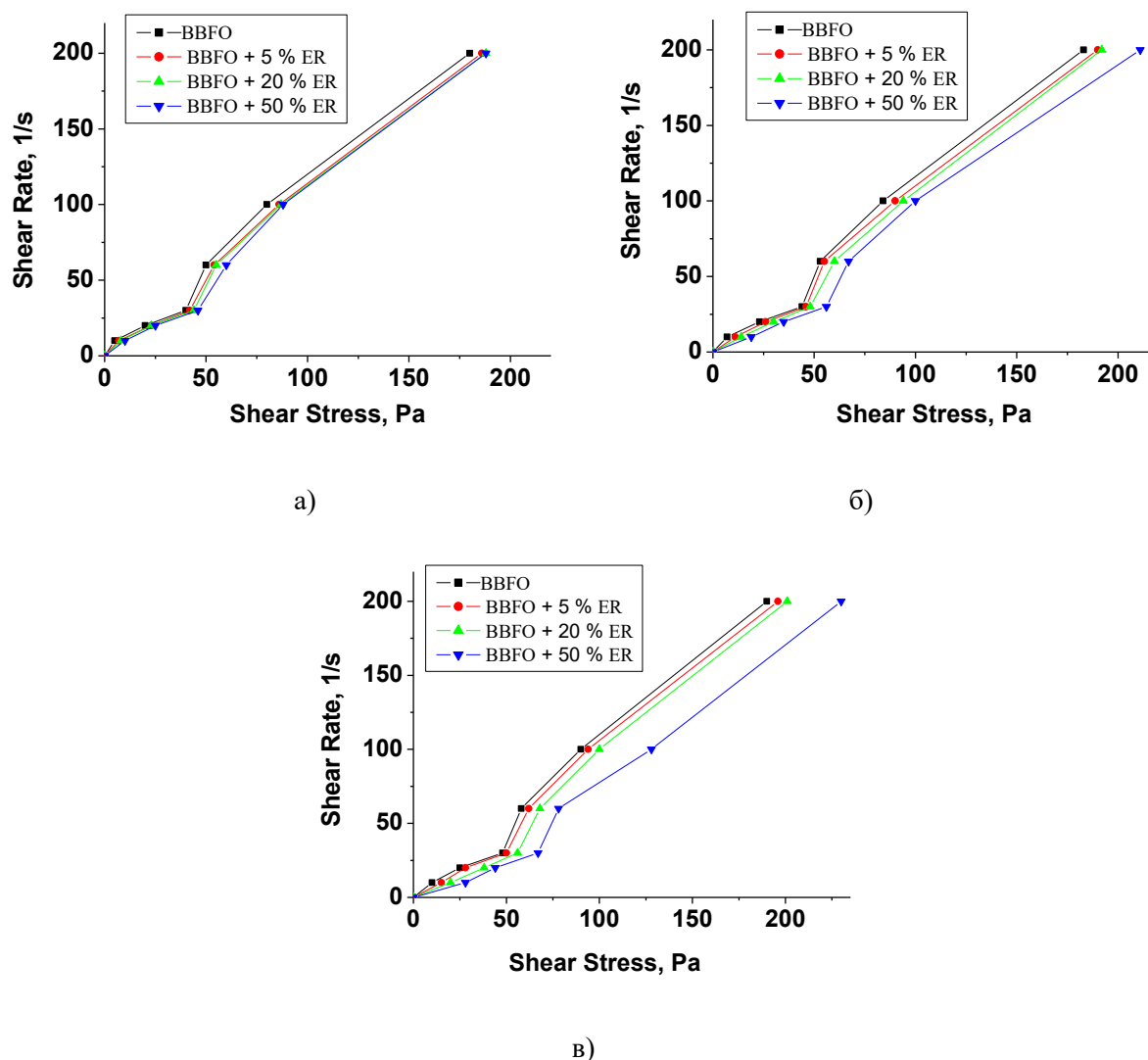


Рис. 1. Реограма смоли БДФО та композицій БДФО з додатковим введенням епоксидної смоли ЕД-20, при зберіганні через 24 години (а), через 15 діб (б), через 30 діб (в) після виготовлення композиції

нічних середовищ (5% розчинів NaOH, H₂SO₄ та NaCl при 20°C) протягом 72 годин згідно вимог ISO 12944-6:1998, для категорії корозійної активності С4 для промислових зон з узбічною областю помірного засолення та помірного клімату. Результати дослідження представлені на рис. 3 та в таблиці 2 [5].

Встановлено, що при витримці плівок покриттів на основі БДФО та епоксифенольних композицій у 5% сольових розчинах NaCl, проявів підплівкової корозії не спостерігається, що відповідає вимогам ISO 12944-6:1998. В той же час, плівки покриття на основі БДФО та на основі епоксифенольних композицій практично не змінили свій

колір, що підтверджує їх відмінні бар'єрні властивості.

Аналіз отриманих результатів показав, що прогнозований термін служби покриття на основі БДФО, на відміну від покриттів з додаванням відповідної кількості епоксидної смоли, в атмосферних умовах категорії С4 за класифікацією ISO 12944-2:1998 складає 5 років.

Висновки. Розроблені епоксифенольні композиції, що при нормальних умовах (20°C) здатні утворювати плівки покриття з високим комплексом фізико-механічних властивостей та високою адгезією до металів, у тому числі і до алюмінієвих сплавів.

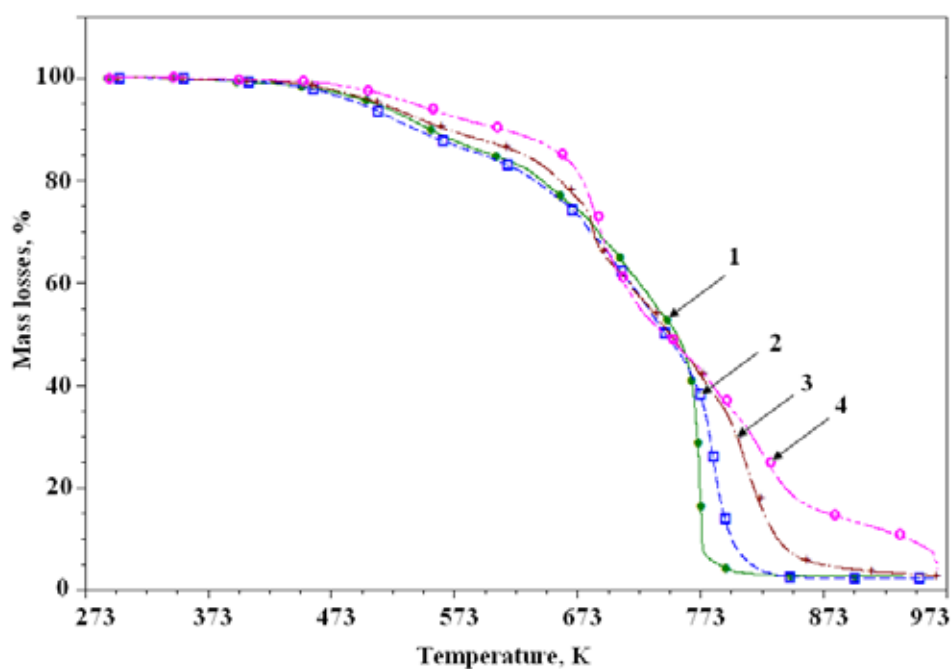


Рис. 2. Дані термогравіметричного аналізу

1 – БДФО; 2 – БДФО + 5% ЭД-20; 3 – БДФО + 20% ЭД-20; 4 – БДФО + 50% ЭД-20



Рис. 3. Зразки з покриттями на основі БДФО (а), композиції БДФО та 5% вмісті епоксидної смоли (б) до та після витримки у 5% розчині NaCl

За оцінкою стійкості та терміном слугування покриття на основі розроблених епоксифенольних композицій характеризуються відмінними бар'єрними та антикорозійними властивостями при експлуатації в атмосфері С4 з прогнозованим терміном захисту до 5 років.

Розроблені епоксифенольні композиції в порівнянні з відомими вітчизняними та зарубіжними більш екологічно чисті та безпечні, що дозволяє рекомендувати їх до практичного застосування у різних галузях промисловості та для вирішення сучасних інженерних і технологічних завдань.

Захисні властивості покриттів

Показник Тип зв'язуючого	Умови дослідження	Адгезія методом решітчастих надрізів за ГОСТ 15140-78, бали		Міцність при ударі за ГОСТ 4765-73, см		Оцінка захисних та декоративних властивостей покриття за ГОСТ 9.407-84
		до	після	до	після	
БДФО	5% водний розчин NaOH, 20°C [6]	1	1	50	50	A31*
	5% водний розчин NaCl, 20°C [6]	1	1	50	50	A31
	5% водний розчин H ₂ SO ₄ , 20°C [6]	1	1	50	50	A31, АД2*
	Підкислений 5% водний розчин CuSO ₄ , 20°C [7]	1	1	50	50	A31
БДФО+5% ЕПС	5% водний розчин NaOH, 20°C	1	2	50	40	A32, АД2
	5% водний розчин NaCl, 20°C	1	1	50	50	A31, АД2
	5% водний розчин H ₂ SO ₄ , 20°C	1	2	50	30	A33, АД2
	Підкислений 5% водний розчин CuSO ₄ , 20°C	1	1	50	40	A31, АД2
БДФО+20% ЕПС	5% водний розчин NaOH, 20°C	1	1	50	40	A31
	5% водний розчин NaCl, 20°C	1	1	50	50	A31
	5% водний розчин H ₂ SO ₄ , 20°C	1	3	50	25	A33, АД2
	Підкислений 5% водний розчин CuSO ₄ , 20°C	1	2	50	40	A32
БДФО+50% ЕПС	5% водний розчин NaOH, 20°C	2	2	40	40	A31
	5% водний розчин NaCl, 20°C	2	2	40	50	A31
	5% водний розчин H ₂ SO ₄ , 20°C	2	3	40	25	A33, АД2
	Підкислений 5% водний розчин CuSO ₄ , 20°C	2	4	40	40	A32

* АЗ – захисні властивості покриттів; АД – декоративні властивості покриттів

Список літератури:

1. Mohd Asim, Naheed Saba, Jawaaid M., Nasir M., Pervaizand M., Othman Y. Alothman. A review on phenolic resin and its composites. *Current Analytical Chemistry*. 2018. № 14 (3). P. 185-195.
2. Yixin Zhao, Rui Xu, Yao Xiao, Hailou Wang, Wei Zhang, Guangyu Zhang. Mechanical performances of phenolic modified epoxy resins at room and high temperatures. *Coatings*. 2022. № 12(5). P. 643-657.
3. Joseph V. Koleske, Michael J. Watkins. Epoxy Resins in Coatings. *15 Paint and Coating Testing Manual*. Philadelphia, 2014. P. 87-93.
4. Suvorova Y.A., Chervakov O.V., Andriianova M.V., Bortnitskiy D.I., Komlyakova O.N. Formation of films of butanolic dyphenyl propane formaldehyde oligomers modified by vegetable oils and animal fats. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2016. № 4. P. 67-72.
5. Manfredi L., Gines M., Benites G. et al. Use of epoxy-phenolic lacquers in food can coatings: Characterization of lacquers and cured films. *Journal of Applied Polymer Science*. 2005. № 6 (95). P. 1448-1458.

Andriianova M.V., Prykhodko D.M., Koval D.S., Yasnohor M.V., Holovenko V.O., Chervakov O.V.
ANTI-CORROSION COATINGS FOR PROTECTION OF METAL STRUCTURES

Metal structures are the basis of many infrastructure and engineering solutions in the modern world, covering construction, transport, energy, mechanical engineering, as well as the oil and chemical industries. Their high strength, durability and ability to withstand significant loads make metals indispensable in difficult operating conditions. However, one of the main challenges associated with the use of metals is their susceptibility to corrosion – the process of gradual destruction under the influence of the environment. Metal corrosion not only reduces the operational characteristics of structures, creates serious economic losses, but also manifests itself in environmental aspects, such as soil and water pollution. An effective and widely used approach to solving the problem of corrosion is the use of protective coatings that form a barrier between the metal surface and aggressive external factors. Among the variety of modern materials for anti-corrosion protection, epoxyphenolic compositions occupy a special place. They are characterized by high adhesion to metal surfaces, chemical resistance, thermal stability and long service life. Due to these properties, epoxyphenolic coatings are widely used to protect metal structures in marine, chemically aggressive and highly humid environments.

In this work, the physicochemical and anticorrosion properties of epoxyphenolic compositions obtained on the basis of butanolized condensation products of diphenylolpropane and formaldehyde, modified with triglycerides of plant origin (BDFO), and epoxy resin ED-20 were investigated. It was established that the compositions obtained by combining the components under normal conditions (20°C) are capable of forming coatings with a high complex of physicochemical properties and high adhesion to metals. According to the assessment of the stability and service life of the coating based on the developed epoxyphenolic compositions, they are characterized by excellent barrier and anti-corrosion properties when operated in a C4 atmosphere with a predicted protection period of up to 5 years. It has been established that the application of the composition does not require prior special preparation of the metal surface and at the same time a durable, strong and weather-resistant coating is formed, promising for anti-corrosion protection of large-sized metal structures.

Key words: epoxyphenolic compositions, boron-containing diphenylolpropaneformaldehyde oligomers, coating, anti-corrosion properties.