

---

---

## НАТУРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ В УСЛОВИЯХ ВЛАЖНОГО ТРОПИЧЕСКОГО КЛИМАТА

© 2023 г. Ю. А. Кондратенко<sup>1, \*</sup>, Н. К. Голубева<sup>1</sup>, Т. А. Кочина<sup>1</sup>,  
Chi Văn Nguyễn<sup>2</sup>, О. А. Шилова<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Coastal Branch – Vietnam Russian Tropical Center, Nha Trang, Khanh Hoa, Vietnam  
\*e-mail: kondratenko.iulia@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.08.2022 г.

После доработки 07.10.2022 г.

Принята к публикации 27.10.2022 г.

Представлены результаты исследования устойчивости защитных покрытий трех составов к атмосферной коррозии в условиях влажного тропического климата (СР Вьетнам). Изучен процесс биологического обрастания покрытий в естественных условиях Южно-Китайского моря. В качестве объектов исследования были выбраны покрытия на основе циклоалифатической эпоксидной смолы, модифицированной эпоксидным каучуком с наполнителями (слода-мусковит, TiO<sub>2</sub>). Для улучшения антикоррозионных и противообрастающих свойств покрытий в их состав был введен комплекс триэтанолamina с циннаматом кобальта(II), обладающий ярко выраженной противомикробной активностью.

**Ключевые слова:** защитные покрытия, эпоксидные покрытия, циклоалифатическая эпоксидная смола, атмосферная коррозия, биообрастание, триэтаноламин, атраны, гидрометаллатраны

**DOI:** 10.31857/S0132665122600509, **EDN:** CGISUD

### ВВЕДЕНИЕ

Разработка экологически безопасных и эффективных подходов к борьбе с биологическим обрастанием и коррозией конструкционных материалов, особенно подводных конструкций и оборудования, является ключевым и передовым направлением современного материаловедения. Общий мировой ущерб от биоповреждения и морского обрастания по неполным оценкам составляет около 50 млрд долларов США в год. Морское биообрастание происходит из-за нежелательного заселения и накопления морских микроорганизмов, растений и животных на погруженных в водную среду поверхностях материалов и оказывает огромное неблагоприятное воздействие на инфраструктуру и оборудование, обслуживаемое в морских отраслях промышленности [1–4]. Наиболее распространенным и экономически рентабельным способом защиты корпусов судов от морского обрастания является применение защитных лакокрасочных покрытий различной природы, как с гладкой, так и с супергидрофобной поверхностью [5–7]. Как правило, гидрофобные покрытия содержат фторсодержащие и силиконовые соединения, которые характеризуются высоким углом смачивания и низкой поверхностной энергией. Осевшие микро- и макрообрастатели непрочно прикрепляются к поверхности таких покрытий и удаляются механически при движении судна

[8]. Однако основным недостатком гидрофобных и супергидрофобных покрытий являются процессы старения и деградации, которые приводят к потере гидрофобности. Одна из причин потери гидрофобности покрытий при эксплуатации на открытом воздухе связана с атмосферными загрязнениями [9]. В работе [10] показано, что под воздействием морской волны и взвешенных в ней примесей шероховатость супергидрофобного покрытия нарушалась, и краевого угол уменьшался от  $151^\circ$  до  $70^\circ$  через 35 дней эксперимента.

Актуальным направлением является разработка и создание нетоксичных или малотоксичных биостойких покрытий, основой которых является полимерная матрица и различного рода нетоксичные добавки, препятствующие процессу коррозии и биологического обрастания. Например, органические аминные ингибиторы коррозии широко используются для защиты металла от коррозии в агрессивных средах благодаря их высокой эффективности и коммерческой доступности. Одним из наиболее простых подходов является добавление ингибиторов коррозии непосредственно в состав полимерного покрытия для обеспечения дополнительной защиты от коррозии и предотвращения ее возникновения при образовании дефектов [11]. В частности, триэтаноламин (ТЕА) является эффективным ингибитором коррозии стали и широко применяется самостоятельно или в сочетании с различными неорганическими добавками [12–15]. В ряде исследований [11, 16, 17] сообщалось о возможности инкапсулирования ТЕА внутрь наночастиц, что приводило к усилению его антикоррозионных свойств (эффект синергизма). Кроме того, широко известно, что внутрикомплексные соединения ТЕА (атраны) обладают специфической биологической активностью широкого спектра действия [18]. Ранее нами [19] была обнаружена высокая противомикробная активность гидрометаллатранов – координационных соединений ТЕА с солями металлов в отношении микромицетов, таких как *Aspergillus niger*, *Cladosporium cladosporioides*, *Penicillium brevicompactum* и др. Введение внутрикомплексных соединений ТЕА в состав лакокрасочных покрытий в качестве экологически безопасных биоцидов было продемонстрировано в работе [20]. Таким образом, перевод ТЕА в его координационные соединения позволяет получить экологически безопасные соединения, действующие как ингибиторы коррозии и биоциды.

Цель настоящей работы заключалась в изучении антикоррозионных свойств в условиях влажного тропического климата и противообрастающих свойств новых составов защитных покрытий на основе модифицированной циклоалифатической эпоксидной смолы без или с добавлением Со(II) комплекса ТЕА в качестве ингибитора коррозии и биоцида.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Получение покрытий.** Покрытия составов I–III были получены добавлением отвердителя полиэфирамина Т-403 в предварительно полученную композицию при масс. соотношении полимерное связующее : отвердитель – 100 : 40 и нанесены с использованием кисти на обезжиренную поверхность пластин из стеклотекстолита ( $350 \times 150 \times 2$  мм) и стали (08ПС,  $150 \times 70 \times 1$  мм) с двух сторон, включая боковые грани. Время отверждения композиций составило 72 ч при комнатной температуре. Для получения композиций, представленных в табл. 1, необходимые компоненты в толуоле загружали в шаровую фарфоровую мельницу объемом 0,5 л с фарфоровыми шарами (объемом 0,15–0,2 л) для получения однородной суспензии. После 48 ч вращения шаровой мельницы полученную композицию выгружали. Массовая доля нелетучих компонентов (согласно ГОСТ 31939-2012) для трех композиций составила  $60 \pm 0.1\%$ .

**Синтез комплекса ТЕА.** Комплекс состава  $[\text{Co}(\text{TEA})_2](\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNCOCO}_2)_2$  (рис. 1) был получен согласно методике [19] добавлением раствора ТЕА в метаноле к суспензии циннамата кобальта  $(\text{Co}(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  в метаноле при постоянном перемешивании

**Таблица 1.** Составы композиций, мас. %, для получения покрытий I–III

Компоненты	Состав		
	I	II	III
Циклоалифатическая эпоксидная смола ST-3000	55	55	50.00
Эпоксидный каучук Экан-3	5	5	4.55
Слюда-мусковит	35	30	31.82
TiO <sub>2</sub>	5	5	4.55
Комплекс Co(II)	–	5	9.09

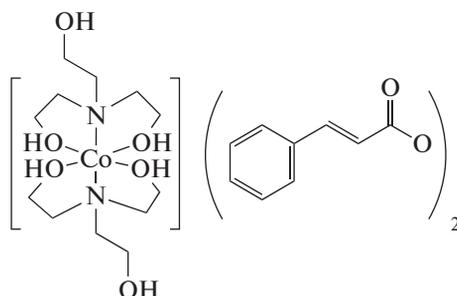
и нагревании. Реакцию проводили в течение 3 ч при кипячении и постоянном перемешивании. После завершения реакции метанол был упарен при пониженном давлении. Продукт реакции был выделен в виде порошка с выходом 94%.  $T_{пл}$  146°C.

#### *Исследование устойчивости покрытий к атмосферной коррозии*

Испытания стойкости покрытий, нанесенных на стальные пластины (по три пластины на состав), к атмосферной коррозии проводились в головном (г. Ханой) и приморском (г. Нячанг) отделениях Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра. Пластины в г. Ханой были установлены на открытой бетонной площадке под углом 45° к горизонту, а в г. Нячанг – на открытой травяной, открытой бетонной площадке или на бетонной площадке под навесом под углом 45° к горизонту. Период экспозиции образцов составил 5.5–6 мес. (с 20.03.2020 по 13.09.2020 г. в г. Ханой и с 30.03.2020 по 09.09.2020 г. в г. Нячанг). Атмосферные параметры, г. Нячанг: средняя температура воздуха – 28.2–29.5°C, средняя относительная влажность – 71.3–76.3%. Атмосферные параметры, г. Ханой: средняя температура воздуха – 27.8–30.1°C, средняя относительная влажность – 79.0–89.6%.

#### *Исследования биологического обрастания на поверхности покрытий*

Испытание образцов покрытий, нанесенных на стеклотекстолит, проводилось в Приморском отделении Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра (Тропический центр, г. Нячанг, СР Вьетнам). Образцы покрытий погружали в море (бухта Дам Бай, Южно-Китайское море) на глубину 1.0–1.5 м согласно ГОСТ РВ 9.412-2001 в специальных кассетах на морском испытательном стенде. Осмотр покрытий проводился после каждого месяца



**Рис. 1.** Структура комплекса  $[Co(TEA)_2](C_6H_5CH=CHCO_2)_2$  [19].

экспозиции, состояние обрастания оценивалось по ГОСТ РВ 9.412-2001 в баллах. Период экспозиции образцов составил 6 мес. (с 19.03.2020 по 09.09.2020 г.). Параметры морской воды: соленость – 33.0–34.8‰; температура – 26.2–31.0°C; растворенный кислород – 7.21–8.99 мг/л; pH – 8.04–8.49.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве объектов исследования были выбраны три состава покрытий I–III на основе циклоалифатической эпоксидной смолы, модифицированной эпоксидным каучуком. В качестве наполнителей во всех трех составах были использованы диоксид титана и слюда-мусковит. Разработанный нами состав показал хорошие физико-механические свойства, такие как адгезия к металлу, твердость, прочность при ударе и изгибе. Результаты ускоренных электрохимических испытаний указали на его высокую антикоррозионную защиту [21]. Покрытия I–III, представленные в табл. 1, отличался только дополнительным введением комплекса  $[\text{Co}(\text{TEA})_2](\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCHCO}_2)_2$  в качестве биоцида в составы II и III. Следует ожидать, что данный комплекс, обладающий ярко-выраженной противомикробной активностью, будет действовать не только как биоцид, но и как ингибитор коррозии.

Для изучения устойчивости к атмосферной коррозии в условиях влажного тропического климата были выбраны два состава покрытий: I (без биоцида) и II (с 5 мас. % биоцида). Как можно заметить из рис. 2, введение в состав биоцида приводит к изменению его цвета: со светло-бежевого на коричневый. Период экспозиции образцов на испытательных стендах составил более 5 мес. Испытания в г. Нячанг (СР Вьетнам) показали, что условия экспозиции (открытая площадка или под навесом) не оказывают существенного влияния на полученные результаты. На рис. 3 представлен внешний вид покрытий I, II и контрольного образца после экспозиции в течение 5 мес. на открытом испытательном стенде в г. Нячанг. Как можно заметить, контрольный образец (без покрытия) полностью подвергся коррозии за очень короткий срок (спустя 1 сут) после установки на испытательный стенд. В случае образцов покрытий I и II процесс

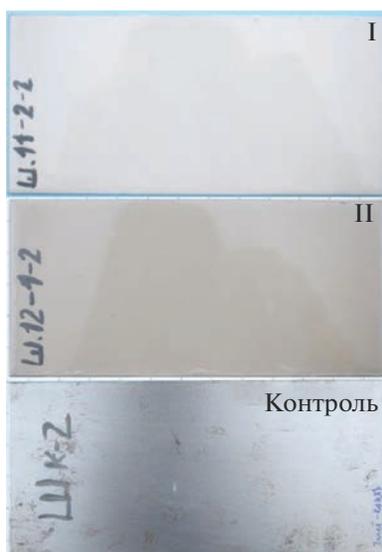
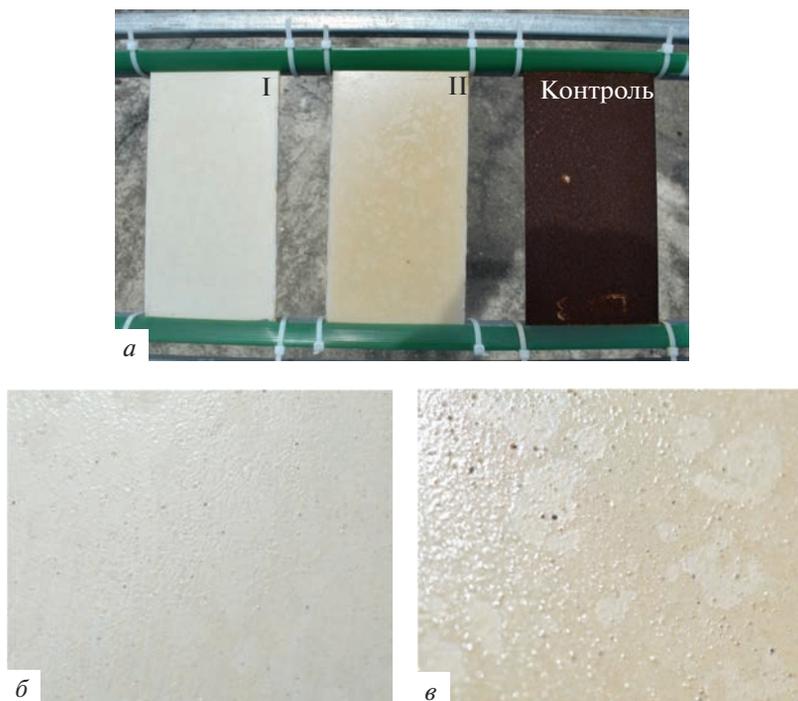


Рис. 2. Внешний вид покрытий I, II и контрольного образца до испытаний.



**Рис. 3.** Внешний вид покрытий I, II и контрольного образца после экспозиции в течение 5 мес. на открытом испытательном стенде в г. Нячанг (а); поверхность покрытий I (б) и II (в).

коррозии развивался очень медленно. После 5 мес. экспозиции процесс коррозии был зафиксирован по краю пластин (краевой эффект), на поверхности пластин обоих составов наблюдалось образование точечной коррозии (рис. 3б, 3в). Следует отметить, что в случае состава II наблюдалось существенное изменение цвета покрытия (обесцвечивание), что, вероятно, можно связать с выщелачиванием биоцида в результате атмосферных воздействий. Это привело к тому, что точечная коррозия на поверхности покрытия II развивалась более активно по сравнению с составом I, который не содержал биоцида (рис. 3в). Экспозиция покрытий I и II на испытательных стендах г. Ханой (СР Вьетнам) привела к аналогичным результатам – контрольный образец полностью подвергся коррозии с площадью повреждения  $>99\%$ , на образцах покрытий I и II коррозия была зафиксирована на боковых гранях (краевой эффект) (рис. 4). На основной поверхности покрытий I и II также было зафиксировано образование малозаметных небольших точечных зон начала коррозии.

Для изучения противообрастающих свойств были выбраны три состава покрытий: без биоцида (I) и с добавлением биоцида  $[\text{Co}(\text{TEA})_2](\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCNCO}_2)_2$  (5 мас. %, состав II и 9 мас. %, состав III). В качестве контрольного образца была использована непокрытая пластина из стеклотекстолита. Испытания покрытий проводились на морском испытательном стенде (бухта Дам Бай, Южно-Китайское море). Период экспозиции образцов покрытий I–III и контрольного образца в Южно-Китайском море составил более 170 сут (рис. 5, 6). После 12 и 17 сут экспозиции на поверхности всех исследуемых образцов было зафиксировано образование биопленки, однако процесс макрообрастания отсутствовал (5 баллов согласно ГОСТ РВ 9.412-2001). Спустя 49 сут



Рис. 4. Внешний вид покрытий I, II и контрольного образца после экспозиции в течение 6 мес. на открытом испытательном стенде в г. Ханой.

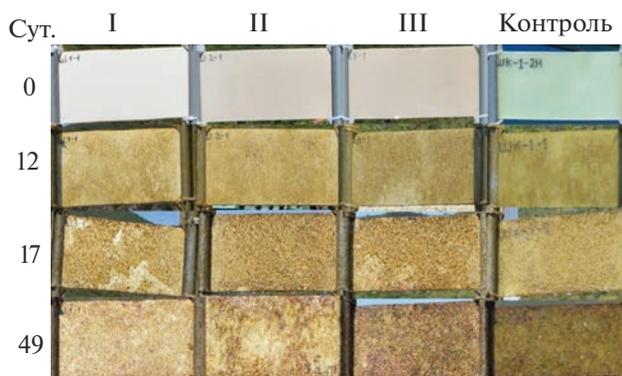


Рис. 5. Внешний вид пластин после экспозиции в Южно-Китайском море в течение 12, 17 и 49 сут.

было зафиксировано начало макрообрастания, площадь обрастания составила около 0.5% (4 балла согласно ГОСТ РВ 9.412-2001). Далее с увеличением периода экспозиции степень обрастания покрытий существенно возрастала. На 124 сут площадь макрообрастания контрольной пластины и исследуемых составов I–III заметно возросла и составила более 50% (рис. 6, 1 балл согласно ГОСТ РВ 9.412-2001). Таким образом,

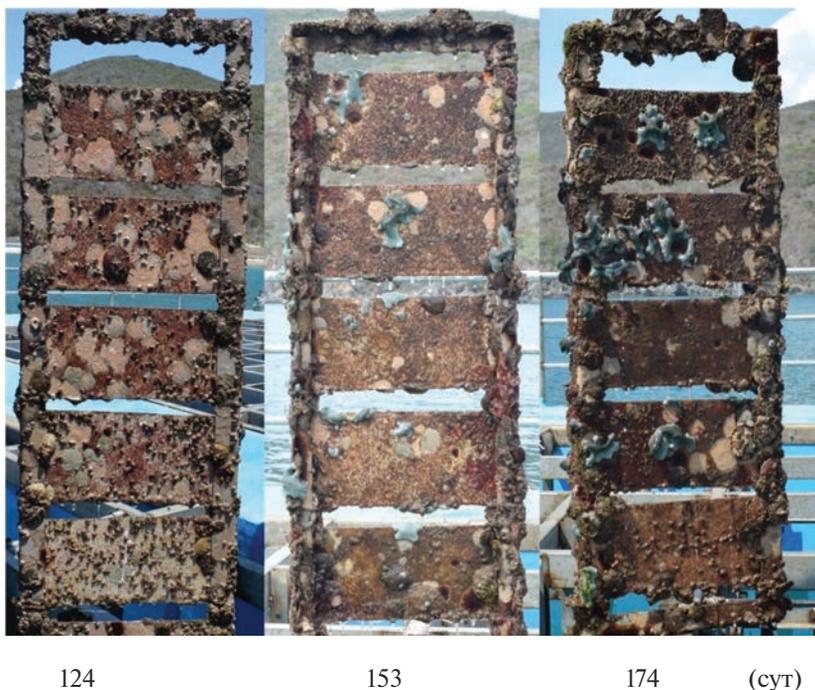


Рис. 6. Внешний вид покрытий I–III после экспозиции в Южно-Китайском море в течение 124, 153 и 174 сут.

все исследуемые покрытия I–III вне зависимости от их состава (наличия или отсутствия биоцида) подверглись существенному биологическому обрастанию после 4 мес. экспозиции в Южно-Китайском море.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследуемые составы покрытий на основе модифицированной циклоалифатической эпоксидной матрицы устойчивы к атмосферной коррозии в условиях влажного тропического климата. Начало развития коррозии было зафиксировано только после 5 мес. экспозиции образцов на открытых испытательных стендах в г. Нячанг и г. Ханой (СР Вьетнам) в виде точечных участков без следов отслаивания и образования трещин. Однако дополнительное введение синтезированного комплекса  $[\text{Co}(\text{TEA})_2](\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNCO}_2)_2$  в качестве ингибитора коррозии в состав покрытия II не привело к возрастанию его антикоррозионных свойств, как изначально ожидалось. Исследования противообрастающих свойств показали, что все покрытия вне зависимости от добавления  $\text{Co}(\text{II})$ -содержащего биоцида и его концентрации подверглись существенному макрообрастанию после 4 мес. экспозиции в Южно-Китайском море. Полученные результаты указывают на то, что в дальнейшем для улучшения антикоррозионной стойкости, вероятно, следует наносить двухслойное покрытие, в котором первый слой – антикоррозионный праймер, а для усиления противообрастающих свойств – использовать комплекс экологически безопасных биоцидов различной природы, но при низкой суммарной концентрации и увеличить гладкость поверхности, чтобы снизить степень прикрепления организмов-обрастателей к поверхности покрытия.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290090-1).

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.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lejars M., Marguillan A., Bressy C.* Fouling Release Coatings: A Nontoxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. P. 4347–4390.
2. *Selim M.S., Shenashen M.A., El-Safy S.A., Sakai M., Higazy S.A., Selim M.M., Isago H., Elmarakbi A.* Recent progress in marine foul-release polymeric nanocomposite coatings // *Prog. Mater. Sci.* 2017. V. 87. P. 1–32.
3. *Grozea C.M., Walker G.C.* Approaches in designing non-toxic polymer surfaces to deter marine biofouling // *Soft Matter.* 2009. V. 5. P. 4088–4100.
4. *Lindholdt A., Dam-Johansen K., Olsen S.M., Yebra, D.M., Kiil, S.* Effects of biofouling development on drag forces of hull coatings for ocean-going ships: A review. // *J. Coat. Technol. Res.* 2015. V. 12. P. 415–444.
5. *Hu P., Xie Q., Ma C., Zhang G.* Silicone-based fouling-release coatings for marine antifouling // *Langmuir.* 2020. V. 36. P. 2170–2183.
6. *Liu C., Ma C., Xie Q., Zhang G.* Self-repairing silicone coatings for marine anti-biofouling // *J. Mater. Chem. A.* 2017. V. 5. P. 15855–15861.
7. *Ильина М.А., Машляковский Л.Н., Дринберг А.С., Хомко Е.В., Гарабаджиу А.В.* Кремнийсодержащие эпоксидные композиционные материалы и их применение в технологии судовых покрытий // *ЖПХ.* 2019. Т. 92. № 4. С. 491–503.
8. *Дринберг А.С., Козлов Г.В., Машляковский Л.Н., Хомко Е.В., Тарасова И.Н., Карнов В.А.* Разработка современных противобрастающих покрытий на основе эффективного комплекса биоцидов // *Известия СПбГТИ(ТУ).* 2018. № 46(72). С. 76–80.
9. *Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М.* Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 7. С. 619–638.
10. *Уколов А.И., Попова Т.Н., Кулиш А.В.* Влияние смачивания на обрастание поверхности защитного слоя // В сборнике: *Актуальные проблемы биоразнообразия и природопользования. Материалы II Национальной научно-практической конференции, посвященной 20-летию кафедры экологии моря ФГБОУ ВО “КГМУ”.* 2019. С. 649–654.
11. *Choi H., Song Y.K., Kim K.Y., Park J.M.* Encapsulation of triethanolamine as organic corrosion inhibitor into nanoparticles and its active corrosion protection for steel sheets // *Surface & Coatings Technology.* 2012. V. 206. P. 2354–2362.
12. *Okeniyi J.O., Popoola A.P.I., Loto C.A.* Corrosion-inhibition and compressive-strength performance of *Phyllanthus muellerianus* and triethanolamine on steel-reinforced concrete immersed in saline/marine simulating-environment // *Energy Procedia.* 2017. V. 119. P. 972–979.
13. *Okeniyi J.O., Ambrose I.J., Okpala S.O., Omoniyi O.M., Oladele I.O., Loto C.A., Popoola A.P.I.* Probability density fittings of corrosion test-data: Implications on C6H15NO3 effectiveness on concrete steel-rebar corrosion // *Sadhana.* 2014. V. 39. P. 731–764.
14. *Okeniyi J.O., Popoola A.P.I., Loto C.A., Omotosho O.A., Okpala S.O., Ambrose I.J.* Effect of NaNO<sub>2</sub> and C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> synergistic admixtures on steel-rebar corrosion in concrete immersed in aggressive environments // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2015. Article ID 540395. P. 1–11.
15. *Okeniyi J.O., Ambrose I.J., Oladele I.O., Loto C.A., Popoola P.A.I.* Electrochemical performance of sodium dichromate partial replacement models by triethanolamine admixtures on steel-rebar corrosion in concretes // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. V. 8. P. 10758–10771.
16. *Choi H., Kim K.Y., Park J.M.* Encapsulation of aliphatic amines into nanoparticles for self-healing corrosion protection of steel sheets // *Prog. Org. Coat.* 2013. V. 76. P. 1316–1324.
17. *Raj R., Morozov Y., Calado L.M., Taryba M.G., Kahraman R., Shakoore R.A., Montemor M.F.* Calcium carbonate particles loaded with triethanolamine and polyethylenimine for enhanced corrosion protection of epoxy coated steel // *Corrosion Science.* 2020. V. 167. Article ID 108548.
18. *Воронков М.Г., Барышюк В.П.* Атраны – новое поколение биологически активных веществ, используемых в медицине и сельском хозяйстве // *Вест. Росс. акад. наук.* 2010. Т. 80. № 11. С. 985–992.

19. *Kondratenko Y.A., Ugolkov V.L., Vlasov D.Y., Kochina T.A.* Synthesis and characterization of triethanolamine complexes with cobalt(II) and zinc(II) cinnamates // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. P. 639–641.
20. *Шилова О.А., Халаман В.В., Комендантов А.Ю., Кондратенко Ю.А., Ефимова Л.Н., Цветкова И.Н., Кочина Т.А.* Исследование процесса биообращения экологически безопасных лакокрасочных покрытий в естественных условиях Белого моря // *Физика и химия стекла.* 2021. Т. 47. № 2. С. 209–228.
21. *Кондратенко Ю.А., Голубева Н.К., Иванова А.Г., Уголков В.Л., Кочина Т.А., Шилова О. А.* Улучшение физико-механических и антикоррозионных свойств покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной матрицы // *ЖПХ.* (принята в печать).