

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Факультет будівництва, архітектури та дизайну
(повне найменування інституту, назва факультету)

Кафедра «Композиційні матеріали, хімія та технології»
(повна назва кафедри)

КВАЛІФІКАЦІЙНА ДИПЛОМНА МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

на тему Обґрунтування складу антикорозійного покриття для сталей на основі епоксидних смол та похідних птеридину, що мають антиоксидантну дію.


Виконала

студентка 2 курсу, групи БАД-212 м
спеціальності 132 «Матеріалознавство»,
ОПП «Композиційні та порошкові
матеріали, покриття»

(код і назва напрямку підготовки, спеціальності)


Мацюра М.М.

(прізвище та ініціали студента)


Керівник Воскобойнік О.Ю.

(прізвище та ініціали)

Рецензент Ткач Д.В.

(прізвище та ініціали)

м. Запоріжжя
2024 рік

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»
 (повне найменування вищого навчального закладу)

Інститут, факультет: Факультет будівництва, архітектури та дизайну
 Кафедра: «Композиційні матеріали, хімія та технології»
 Рівень вищої освіти: другий (магістерський)
 Спеціальність: 132 «Матеріалознавство», ОПП «Композиційні та порошкові матеріали, покриття»

(код і назва)

Галузь знань: 13 механічна інженерія

(код і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри, д.т.н., професор



Міт'яєв О.А.

“ 17 ” жовтня 2023 року

ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ ДИПЛОМНУ МАГІСТЕРСЬКУ РОБОТУ

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Обґрунтування складу антикорозійного покриття для сталей на основі епоксидних смол та похідних птеридину, що мають антиоксидантну дію.

керівник роботи Воскобойнік Олексій Юрійович, доктор фармацевтичних наук доцент

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від «17» 10 2023 року №391

2. Строк подання студентом роботи _____

3. Вихідні дані до роботи _____

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) _____

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) _____

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	прийняв виконане завдання

7. Дата видачі завдання 17 жовтня 2023

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів магістерської роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1.	Проведення огляду актуальних літературно-патентних даних, присвячених використанню покриттів на основі епоксидних смол для захисту сталей від корозії.	17-31 жовтня 2023 р.	
2.	Обґрунтування доцільності застосування епоксидних смол модифікованих органічними антиоксидантами, що є похідними птеридину для створення антикорозійних покриттів для сталей.	1-15 листопада 2023 р.	
3	Розробка складу та технології виготовлення епоксидної смоли модифікованої похідним птеридину з антирадикальною дією.	15-30 листопада 2023 р.	
4	Електрохімічні дослідження зразків сталей покритих епоксидними смолами модифікованими похідними птеридину з антирадикальними властивості.	1-31 грудня 2023 р.	
5	Аналіз одержаних результатів та формування висновків. Написання роботи та оформлення документів.	1-15 січня 2024 р.	

Студент


 (підпис)

Мацюра М.М.
 (прізвище та ініціали)

Керівник роботи


 (підпис)

Воскобойнік О.Ю.
 (прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Представлена робота присвячена розробці нових антикорозійних покриттів на основі епоксидних смол модифікованих похідним птеридину, що виявляє вираженні антиоксидантні властивості. Проведений літературний огляд показав, що епоксидні смоли активно досліджуються як перспективна основа для створення антикорозійних покриттів, а основні напрямки покращення антикорозійних властивостей пов'язані з введенням до складу покриттів наноматеріалів різної природи. В рамках роботи запропоновано альтернативний напрям, а саме введення до складу покриття органічних сполук з антиоксидантними властивостями. Обґрунтовано вибір 6-(2-(4-ізопропілфеніл)-2-оксоетил)-1-метилптеридин-2,4,7(1Н,3Н,8Н)-триону як перспективного компоненту антикорозійного покриття на основі епоксидних смол. Розроблено склад та технологію виготовлення названого покриття. Методом вольтамперометрії підтверджено, що введення модифікатору значно підвищує антикорозійні властивості покриття. Додатково встановлено оптимальний вміст модифікатору в покритті.

Ключові слова: ЕПОКСИДНІ СМОЛИ, ПОКРИТТЯ, АНТИКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ, ПТЕРИДИН, ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ.

ЗМІСТ

Вступ.....	5
Розділ 1 Сучасні підходи до підвищення ефективності антикорозійних покриттів на основі епоксидних смол. (огляд літератури).....	7
1.1 Загальна інформація про епоксидні смоли та покриття на їх основі	7
1.2 Сучасні підходи до покращення антикорозійних властивостей покриттів на основі епоксидних смол	10
1.3 Висновки	23
Розділ 2 Розробка антикорозійного покриття на основі епоксидних смол та антиоксидантної речовини птеридинового ряду.	24
2.1 Обґрунтування вибору органічної речовини з антиоксидантними властивостями в якості компонента для створення антикорозійного покриття.	24
2.2 Обґрунтування складу покриття на основі епоксидної смоли, що модифікована 6-(2-(4-ізопропілфеніл)-2-оксоетил)-1-метилптеридин-2,4,7(1Н,3Н,8Н)-трионом.	27
2.3 Електрохімічні дослідження	31
2.4 Експериментальна частина	32
Висновки	35
Список використаних джерел	36

ВСТУП

Актуальність теми. Епоксидні смоли відносяться до полімерів, що знайшли широке застосування у різних галузях техніки. Зазначене пов'язано з високими механічними властивостями, хімічною стійкістю та зручністю застосування. Серед найбільш важливих сфер застосування епоксидних смол необхідно відмітити їх використання в якості матриці покриттів, що застосовуються для захисту металевих матеріалів від процесів корозії. Необхідно зазначити, що сучасні досягнення у галузі матеріалознавства дозволили розробити ряд наповнювачів з вираженою здатністю інгібувати корозію. Введення названих наповнювачів до епоксидної матриці дозволяє одержати покриття зі значно більш високими захисними властивостям. Окремим напрямом є використання нанорозмірних матеріалів для покращення антикорозійних властивостей покриттів на основі епоксидних смол. Необхідно зазначити, що незважаючи на окислювально-відновлювальний характер корозійних процесів малодослідженим є створення покриттів на основі епоксидних смол та наповнювачів з антирадикальною (антиоксидантною дією). Саме зазначеній тематиці, а саме розробці складу антикорозійних покриттів на основі епоксидних смол та органічних наповнювачів з антирадикальною дією.

Мета і завдання дослідження. Метою магістерської роботи є обґрунтування складу та технології одержання покриття на основі епоксидних смол та антиоксидантних сполук птеридинового ряду.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати наступні завдання:

- провести літературний огляд сучасних даних присвячених покращенню антикорозійних властивостей покриттів на основі епоксидних смол;
- обґрунтування природи наповнювача на основі даних про антирадикальні властивості органічних сполук;
- провести ресинтез антиоксидантної речовини птеридинового ряду для використання її в якості наповнювача для епоксидних смол;

- обґрунтувати складу та технології виготовлення покриття на основі епоксидної смоли модифікованої антиоксидантною речовиною.
- провести електрохімічні дослідження зразків сталей оброблених розробленим покриттям.

Об'єкт дослідження. Антикоровіні властивості покриттів на основі епоксидних смол, що модифіковані антиоксидантними сполуками птеридинового ряду.

Предмет дослідження. Епоксидні смоли, похідні птеридину з антиоксидантною активністю.

Методи дослідження. Органічний синтез, ЯМР-спектрометрія, вольтамперометрія.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше проведено науково-обґрунтований дизайн інноваційного покриття на основі епоксидної смоли, що модифікована органічною речовиною з антиоксидантними властивостями птеридинового ряду.

На захист виноситься:

- обґрунтування доцільності використання органічних сполук з антиоксидантною активністю як компонентів антикоровіних покриттів з епоксидною матрицею;
- склад та технологію виготовлення антикоровіних покриттів на основі епоксидних смол модифікованих антиоксидантами птеридинового ряду.
- результати електрохімічних досліджень

Структура та обсяг наукової роботи. Робота складається зі вступу, огляду літературних джерел, матеріалів та методів дослідження, експериментального розділу, загального висновку та списку використаних літературних джерел. Робота викладена на 40 сторінках, ілюстрована 2 таблицями та 8 рисунками. Список літературних джерел містить 26 найменувань.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНІ ПІДХОДИ ДО ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ АНТИКОРОЗІЙНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ. (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

Епоксидні смоли вже багато десятиріч є одними з найбільш багатофункціональних полімерних матеріалів та знаходять застосування в різноманітних галузях техніки. Зазначений клас матеріалів характеризується високими механічними властивостями, хімічною стійкістю та високими декоративними властивостями. Додатково їх цінність обумовлена порівняно невисокою вартістю, доступністю та технологічною гнучкістю, адже процес набуття робочих властивостей (полімеризація) не потребує особливих умов проведення та обладнання. Одним з найбільш поширених галузей застосування епоксидних смол є створення на їх основі захисних покриттів, в тому числі для підвищення стійкості металевих виробів до корозії. Зазначеним функціям сприяють високі адгезивні властивості епоксидних полімерів та їх відносна хімічна стабільність.

1.1 Загальна інформація про епоксидні смоли та покриття на їх основі

Епоксидні смоли складаються з двох компонентів, які реагують та полімеризуються під час змішування. Один із компонентів, який викликає полімеризацію, називається отверджувачем. Відмінно від інших смол, епоксидні смоли мають значну кількість отверджувача в робочій суміші, і співвідношення між смолою та отверджувачем може варіюватися в широкому діапазоні в залежності від їхнього складу [1].

Змінюючи комбінації епоксидних смол та отверджувачів, можна отримати різноманітні епоксидні композиції з різними властивостями, корисними для різних цілей. На жаль, переваги епоксидних смол не повністю компенсують їхні недоліки. Вони вимагають обережного обходження та повільніше полімеризуються, що гальмує виробничий процес порівняно із іншими смолами, такими як поліефірні чи фенол-формальдегідні. Це одна з основних причин того, чому виробники менше використовують епоксидні смоли [1].

Проте існують ситуації, де епоксидні смоли виявляються найбільш ефективними і знаходять широке застосування, зокрема у якості клею. Композиційні матеріали на основі епоксидних смол характеризуються високою адгезією, низькою усадкою, електроізоляційними властивостями, хімічною стійкістю та високою міцністю, що робить їх популярними в будівництві, хімічній промисловості, машинобудуванні та інших галузях [1].

Застосування композиційних матеріалів на основі епоксидних смол спрямоване на регулювання експлуатаційних властивостей за допомогою структурно-активних модифікаторів та наповнювачів. Епоксидні композити відкривають можливість встановлення наукових та технологічних підходів до формування композиційних систем із різним ступенем наповнення та заданими властивостями та механізмами керованого управління.

Епоксидні сполуки — це клас речовин, які включають в своєму складі епоксидну або гліцидилову групу. Епоксидні сполуки, що містять дві або більше епоксидних груп, після додавання до них зшиваючих агентів (отверджувачів, каталізаторів) за певних умов перетворюються в нетопкі нерозчинні продукти з сітчастою тривимірною структурою. Епоксидні групи можуть знаходитися в аліфатичних циклах або ланцюгах, а гліцидилові групи частіше розташовуються на кінці ланцюга.

Отримання епоксидних смол можливе двома шляхами:

Взаємодією епіхлоргідрину з дво- і багатоатомними гліколями та іншими сполуками.

Прямим епоксидуванням ненасичених сполук надкислотами (надоцтовою, надбензольною, мононадфталеновою та іншими).

Перший спосіб призводить до отримання:

а) діепоксидних смол на основі дифенілпропану, які називають ліановими - ЕД-5, ЕД-6, ЕД-Л, Е-37, Е-40, Е-5, азовмісні - ЕА (на основі аніліну), ЕМДА (на основі діамінофенілметану), ЕФФ (на основі фенолфталеїну), ЕАФ-400;

б) поліепоксидних смол на основі епоксिनволаків ЕН-5, ЕН-6, епоксидіаноуратних (ЕЦ), смол на основі поліфенолів типу ЕТФ;

в) аліфатичних діепоксидних смол: У-181, ДЕГ1, ДЕГ-19, ТЕГ-1, ТЕГ-17, ДЕГ-Ж, ДЕГ-Ф, ДЕГ-У, МЕГ-1, ЕЕТ-1.

Прямим епоксидуванням дициклогієнтандієну надоцтовою кислотою отримують діоксид циклопентандієну ДДЦПД, монооксиднілциклогексену МВЦГ, а також поліепоксидні олігомери, такі як епоксидний дивінілстирол та інші.

Епоксидні смоли можуть бути немодифікованими та модифікованими. Немодифіковані епоксидні смоли включають ді- або поліепоксидні сполуки одного полімергомологічного ряду. Наприклад, діанові епоксидні смоли ЕД-8, ЕД-10, ЕД-14, ЕД-16, ЕД-20, ЕД-22; УД-24; Е-40; Е-44; Е-49 є реакційноздатними мономерними або олігомерними продуктами конденсації епіхлоргідрину і дифенілолпропану в лужному середовищі [1].

Застосування епоксидних смол варіюється в залежності від їхньої молекулярної маси та властивостей. Низькомолекулярні епоксидні смоли, такі як ДДЦПД, МВЦГ, застосовуються для виробництва клеїв, просочуваних і заливних компаундів. Епоксидні смоли середньої молекулярної маси, такі як ЕД-8, ЕД-10, служать основою для отримання порошків для напилення, лакових покриттів та модифікації низькомолекулярних епоксидних смол. [1]

1.2 Сучасні підходи до покращення антикорозійних властивостей покриттів на основі епоксидних смол

Необхідно зазначити, що незважаючи на цілком прийнятні властивості покриттів на епоксидних основах постійно проводяться дослідження по підвищенню їх антикорозійних властивостей [2, 3]. Нового поштовху до розвитку технології епоксидних покриттів було надано з появою наноматеріалів, введення яких до полімерної матриці дозволило суттєво підвищити антикорозійні властивості одержаних покриттів. Представлений огляд являється спробою узагальнення опублікованих результатів досліджень присвячених удосконалення покриттів на епоксидній основі.

У статті Zhou та співавторів [4] лізин використовувався для обробки поверхні наночастин оксиду графену для виготовлення наноматеріалів лізин-оксид графену, які були включені в епоксидні покриття на водній основі для отримання нанокомпозитного покриття. Фізико-хімічні методи продемонстрували, що наночастини на основі оксиду графену були успішно модифіковані лізином, а, отже, поверхня лізин-оксид графену була функціоналізована амінними групами. Згідно даних фізико-хімічних методів введення комплексу лізин - оксид графену значно покращує функціональні властивості покриття на основі епоксидних. Більше того, комплекс лізин-оксид графену також може підвищити щільність перехресних зв'язків в покритті на основі епоксидних смол внаслідок реакції між епоксидними фрагментами та аміно-групами у складі лізину. За допомогою електрохімічного випробування та дослідження методом сольового туману встановлено, що включення комплексу лізин-оксид графену значно покращили антикорозійні властивості порівняно з покриттям на основі чистої епоксидної смоли. Показано, що антикорозійні властивості корелюють з вмістом комплексу лізин - оксид графену в межах певного діапазон вмісту.

Група китайських науковців [5] розробили гідрофобне епоксидне покриття, що містить залишки бензоксазину. Зазначене покриття, було отримано з використанням мономеру бензоксазину як затверджувача. ІЧ-спектроскопією підтверджено взаємодій водневих зв'язків у система епоксид/полібензоксазин. Гідрофобність епоксидних покриттів, викликана введенням залишків бензоксазину було значно покращено, а кути контакту з водою отриманих покриттів були вищими ніж 98° .

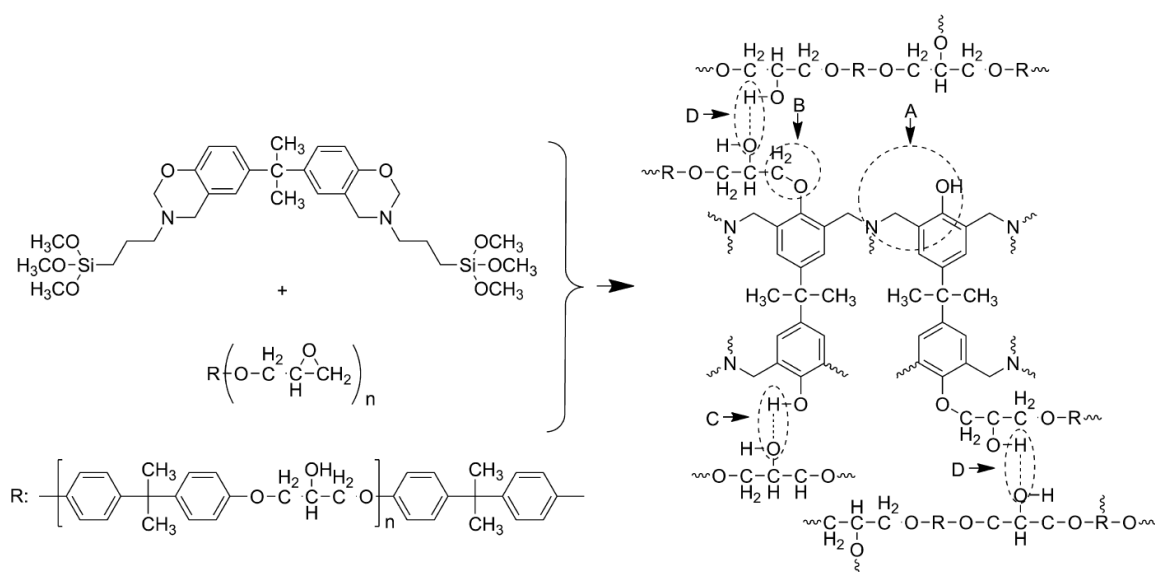


Рисунок 1.1 - Структура та метод синтезу інноваційних гідрофобних епоксидних покриттів, що містять залишки бензоксазину

Антикорозійну активність одержаних епоксидних покриттів досліджували за допомогою електрохімічних методів дослідження. Результати показали, що опір перенесенню заряду (R_{ct}) розроблених покриттів збільшився приблизно на три порядки порівняно з голою м'якою сталлю та значення ефективності захисту зразків становили понад 98%. Підвищення антикорозійних властивостей автори пов'язують з високими гідрофобними властивостями розроблених покриттів.

Дослідження Dagdag зі співавторами [6] зосереджено на теоретичній та експериментальній оцінці стабільності антикорозійного покриття для низьколегованої сталі 15CDV6 епоксидної природи на основі бісфенолу А дигліцидиловий ефір та поліаміноаміду. Зразки сталі з покриттям були

досліджені у середовищі 3% розчину NaCl для імітації корозійного впливу морського середовища. Ефективність епоксидного покриття досліджували за допомогою електрохімічних методів дослідження. Результати показали деяке погіршення стану плівки після того, як вона була піддана впливу середовища протягом 4392 годин. Морфологічне дослідження поверхні металевих зразків до і після експонування змодельованого морського середовища проводили за допомогою скануючої електронної мікроскопії та оптичної мікроскопії. Взаємодія між епоксидною основою та поліаміноамідом і металевою поверхнею були додатково проведені за допомогою обчислювального моделювання, такого як квантово-хімічні розрахунки на основі теорії функціоналу густини (DFT). Також показано покриття на основі епоксидної смоли та поліаміноаміду має сильну схильність до адгезії та пригнічує корозійне розчинення поверхні сталі 15CDV6 у симульованому морському середовищі.

Тією ж науковою групою [7] було розроблено склад антикорозійного покриття високої міцності для вуглецевої сталі. Покриття складається з високомолекулярної епоксидної смоли на основі дигліцидилового ефіру, бісфенолу S та затверджувача метилендіаніліну (MDA). Композицію характеризували за допомогою ІЧ-спектроскопії. Антикорозійні властивості покриття були підтверджені за допомогою електрохімічних досліджень. Покриття діє як ефективний антикорозійний засіб протягом тривалого часу (180 днів). Квантово-хімічні дослідження методом DFT показали, що розроблені покриття мають здатність взаємодіяти з поверхнею металу через електрон надлишкові центр. Моделювання показало, що вивчена рецептура ефективна адсорбується на підкладці (металевій поверхні). Необхідно зазначити, що теоретичні дослідження здебільшого корелювали з експериментальними даними.

Дослідження Kamalon Rajitha [8] зі співавторами присвячено розробці ефективного антикорозійного покриття для м'якої сталі на біологічній основі з використанням желатину. У цій роботі досліджено ефективність захисту від корозії епоксидного покриття, епоксидного покриття з включеннями модифікованого желатину і нанокompозиту на основі модифікованого желатину

та оксиду графену. Синтезовані модифікований желатин і наноккомпозит на основі модифікованого желатину та оксиду графену були охарактеризовані за допомогою інфрачервоної Фур'є-спектроскопії (FT-IR), Раманівської спектроскопії, рентгенівської дифракції (XRD) і термогравіметричного аналізу (TGA). Поверхні оброблені експериментальним покриттям були проаналізовані методом контактного кута, атомно-силовою мікроскопією (AFM) і скануючою електронною мікроскопією (SEM). Електрохімічні методи були використані для оцінки ефективності захисту від корозії різних покриттів. Результати показали кращі захисні характеристики покриттів з включеннями наноккомпозитів на основі модифікованого желатину та оксиду графену. Добре диспергований оксид графену збільшує компактність і ступінь зшивання покриття і, таким чином, покращує ефективність захисту на 59% порівняно з покриттям без включень.

Робота Saurav Ramesh Nayak [9] зі співавторами спрямована на підвищення антикорозійних характеристик епоксидної смоли шляхом включення наноккомпозиту на основі функціональної багат шарової вуглецевої нанотрубки та полііндолу. В рамках дослідження були отримані відповідні наноккомпозити, їх хімічний склад підтверджено Фур'є ІЧ-спектроскопією, Раманівською спектроскопією, рентгенівською дифракцією (XRD), тощо. Антикорозійні властивості експериментального покриття нанесеного на м'яку сталь при експонуванні 3,5 мас.% розчині натрію хлориду досліджували електрохімічним методом. Результати показали, що наноккомпозитне покриття з суміші 0,25 мас.% наноккомпозиту демонструє відмінні антикорозійні та бар'єрні властивості. Рівномірне диспергування нанонаповнювача робить його відмінним матеріалом для покриття з метою антикорозійного захисту.

Органо-неорганічні наноккомпозитні захисні покриття були одержані золь-гелевим методом з використанням 3-гліцидоксипропіл-триметоксисилану, тетраметоксисилану або тетраетоксисилану [10]. Крім того, наночастинки TiO_2 та $AlOOH$ були отримані з тетра-*n*-бутилтитанату та бутоксид алюмінію відповідно для дослідження їх захисної дії на 3-гліцидоксипропіл-

триметоксисилан. Утворення наночастинок $AlOON$ і TiO_2 , а також рівномірність розподілу наночастинок у покриттях характеризували за допомогою фізико-хімічних та оптичних методів. Для дослідження корозійної стійкості гібридних золь-гелевих покриттів використовувалися методи потенціодинамічного сканування та тестування сольовим туманом. Результати показали, що захист від корозії гібридних покриттів залежить головним чином від вмісту силану, типу прекурсорів силану та типу наночастинок. Крім того, показано, що включення TiO_2 у покриття на основі 3-гліцидоксипропіл-триметоксисилану порівняно з наночастинами $AlOON$ показало покращуючий ефект на поляризаційний опір.

У дослідженні Аї та співавторів [11] був запропонований легкий метод для надання як вогнезахисних, так і антикорозійних властивостей епоксидним смолам шляхом хімічного введення біфункціональних фосфорвмісних похідних триазолу. В отриманих епоксидних реактопластах фосфорильована структура триазолу безпосередньо сприяла вогнестійкості, тоді як структура триазолу ефективно пригнічує електрохімічну корозію. Епоксидний термореактивний матеріал з вмістом 5 мас.% модифікатора продемонстрував відмінну вогнестійкість з високим граничним кисневим індексом 33,2%, рейтингом V-0 у випробуваннях UL-94 і значним пригніченням виділення тепла та диму під час випробувань методами калориметрії. Тим часом електрохімічні випробування показали що ефективність захисту від корозії при додаванні модифікатора зросла на 95,3% порівняно з чистою епоксидною смолою. Завдяки водневим зв'язкам і π - π взаємодіям, викликаним введенням модифікатора, епоксидна смола також мала покращені механічні властивості з покращеною міцністю на розтяг і згин. Крім того, також були детально розглянуті антикорозійні та вогнезахисні механізми.

Робота Ehsan Bakhshandeh [12] присвячена розробці та виробництву органо-неорганічних гібридних покриттів на основі епоксидної смоли дигліцидилового ефіру бісфенолу та продуктів гідролізу тетраетоксисилану, що були одержані за допомогою процесу азол-гель. Отримані гібридні матеріали після отвердження можуть бути використанні в якості потенційних

антикорозійних покриттів. Одержана полімерна основа була модифікована 3-амінопропілтриетоксисилану, у яких молярне співвідношення епоксидної групи змінювалося в порядку 2:1, 4:1, 8:1 і 16:1. На наступному етапі модифіковані попередники епоксидних смол були додані до різних кількостей попередньо гідролізованого тетраетоксисилану (7,5, 12,5 та 17,5 мас.%), як неорганічної частини отриманого гібриду. Згодом суміші затверділи при кімнатній температурі за допомогою отверджувача на основі циклоаліфатичного аміну, щоб отримати прозорі гібридні епоксидно-силіконові покриття. Оцінку мікроструктури гібридних матеріалів до та після затвердіння проводили за допомогою ІЧ-спектроскопії та ЯМР-спектроскопії. Антикорозійні властивості отриманих покриттів були проведені методом електрохімічної імпедансної спектроскопії. Також було проведено оцінку механічних властивостей, таких як вимірювання мікротвердості та випробування на адгезію відриву затверділих зразків. Термічні властивості затверділих гібридних покриттів оцінювали за допомогою термогравіметричного аналізу. Результати показали, що концентрація модифікаторів епоксидних смол відіграють важливу роль у визначенні морфології, а також механічних і термічних властивостей покриттів. Результати одержані електрохімічними методами додатково підтвердили, що корозійна стійкість гібридних покриттів покращується зі збільшенням вмісту неорганічної фази.

Chen та співавтори [13] одержали наночастинки поліаніліну, легованого перфтороктановою кислотою (PFOA/PANI) за допомогою окислювальної полімеризації при опроміненні ультразвуком. Отримані наночастинки PFOA/PANI показали високу гідрофобність і хорошу здатність до диспергування в етанолі, що може забезпечити рівномірне розподілення в покриттях з епоксидної смоли (EP) та підвищити їх антипроникну ефективність щодо корозійних середовищ. Антикорозійні властивості покриття модифікованого PANI на сталі Q215 були досліджені та порівняні за допомогою електрохімічних досліджень. Експериментальні результати продемонстрували вищі корозійні властивості покриття PFOA/PANI/EP, ніж немодифіковані епоксидні покриття та

епоксидні покриття леговані кислотою хлороводневою, що містять PANI. Крім того, окремі молекули PFOA з наночастинок PFOA/PANI можуть бути адсорбовані на поверхні сталі з утворенням гідрофобного антикорозійного шару, який ще більше покращує корозійну стійкість. Імпеданс PFOA/PANI/EP покриття безперервно збільшувалися після того, як покриття були занурені в сольовий рожчин більше ніж на 2 дні, модуль імпедансу при 0,01 Гц був вищим за 6×10^8 Ом·см² через 9 днів. Новий спосіб приготування гідрофобних наночастинок поліаніліну, запропонованих у цій роботі, може надати нові ідеї та методи для розробка більш високоефективних антикорозійних матеріалів і просування їх для застосування в боротьбі з корозією.

У дослідженні Томіс та співавторів [14] епоксидні нанокомпозити та епоксидні покриття на основі нанокомпозитів були виготовлені методом інтеркаляції розчину з використанням Cloisite 30B як нанорозмірного компоненту. Аналіз за допомогою фізико-хімічних методів виявив, що в нанокомпозитній епоксидній смолі з вмістом 1 мас.% нанокомпоненту була отримана переважно відшарована структура, тоді як більш високий вміст нанокомпоненту зменшив кількість відшарованих наночастинок та створили переважно інтеркальовану структуру. Фізико-хімічні дослідження показали, що епоксидні нанокомпозити із вмістом нанокомпоненту нижче 5 мас.% мають підвищену стійкість до корозії, термічну стабільність, температуру склування і динамічний модуль як у склоподібному, так і в високоеластичному станах завдяки нанорозмірній дисперсії Cloisite 30B і бар'єрного ефекту окремих наночастинок. Поліпшення механічних властивостей також було помічено при більшому вмісті нанокомпоненту, але швидкість покращення була нижчою. Найвищий ступінь відшарування та найбільш однорідна макромолекулярна мережа була виявлена для нанокомпозиту з 1 мас.% нанокомпоненту, що призвело до найвищого покращення термічних та антикорозійних властивостей. Результати випробування сольовим туманом показали, що антикорозійні властивості епоксидних покриттів у присутності 3 мас.% і особливо 1 мас.%

Cloisite 30B були значно кращими, таким чином вказуючи на те, що зазначений нанокomпонент ефективно модифікує комерційні епоксидні покриття.

Захист від корозії вуглецевої сталі Q235 за допомогою епоксидних покриттів, що містять поліанілінові нановолокна, леговані фітиновою кислотою (PANI-PA-NFs) був досліджений у роботі наукової групи у складі Нао та інші. [15] Синтезовано та детально охарактеризовано покриття PANI-PA-NF та вивчено характеристики покриття. Авторами показано, що питома площа та інгібіторне навантаження підготовлених PANI-PA-NF становить $69,4 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ і 10.3% відповідно. Також показано, що додаткове введення бензотриазолу (BTA) до складу покриття значно покращує його властивості. Епоксидне покриття, що містить 2 мас. % PANI-PA-NFs/BTA демонструє найкращу захисну здатність і функцію самовідновлення. Функція самовідновлення епоксидної смоли покриття, що містить PANI-PA-NFs/BTA, пояснюється синергетичним ефектом між PANI-PA та BTA.

В статті Hsissou та співавторів [16] було досліджено можливість використання сірковмісних епоксидних смол (SER) на основі дигліцидил-біс-дисульфиду вуглецевого естеру бісфенолу, що зшиті через гексаметилендіамін (HMDA) і метилендіамін (MDA) як потенційних антикорозійних покриттів для підвищення захисту вуглецевої сталі у середовищі розчину хлориду натрію (3,5% NaCl). Результати електрохімічних досліджень показали, що одержані антикорозійні епоксидні композитні покриття в 3,5% розчині NaCl мають на 97,9% кращі антикорозійні властивості у порівнянні з звичайними епоксидними покриттями. Скануюча електронна мікроскопія показала, що композиційні полімери SER/HMDA і SER/MDA можуть значно сповільнювати атаку іонів хлориду. Обчислювальні підходи молекулярної динаміки підтверджують одержані експериментальні дані.

У дослідженні Izadi та співавторів [17] антикорозійні властивості епоксидного покриття було покращено шляхом модифікації поверхні сталі за допомогою гібридної золь-гель системи, наповненої наноматеріалами з «зеленими» інгібіторами корозії. Наноконтейнери, що були заповнені

«зеленими» інгібіторами корозії (GIN), використовувалися для індукції активного інгібування в захисних системах покриття. Ефективність захисту від корозії покритих панелей досліджували електрохімічними методами. Було встановлено, що ефективність інгібування корозії панелей з м'якої сталі з покриттям була значно покращена завдяки використанню системи активного багат шарового покриття. Показано, що вивільнення інгібітору з наноконтейнерів на поверхні розділу плівка/сталь призводить до обмеження як анодних так і катодних реакцій, що веде до зниження швидкості відшарування покриття від підкладки та продукти корозії. Додатково встановлено, що інгібіторні агенти вивільнялися в область подряпин і блокували активні центри на поверхні металу. Виражений антикорозійний ефект покриття був підтверджений за допомогою електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS), сканування електронної мікроскопії (SEM) та енергодисперсійного рентгенівського аналізу (EDS) на панелях з штучні дефекти.

Органо-неорганічне гібридне покриття було виготовлено для антикорозійного застосування з використанням епоксидної смоли на основі дигліцидилового етеру бісфенолу А (BADGE) та наночастинок неорганічного кремнезему, що були отримані золь-гель методом [18]. Попередник, а саме тетраетилортосилікат (TEOS), утворений шляхом гідролітичної конденсації кремнезему, диспергованого в захисному покритті на металевій підкладці, яка може запобігти проникненню корозійних середовищ. З метою підвищення функціональності покриття, наночастинок оксиду цинку (ZnO), що мають фотокаталітичні властивості були додані, щоб зменшити деградацію покриття під дією світла. Одержані наночастинок та покриття були проаналізовані за допомогою інфрачервоної спектроскопії (FTIR), дифракції рентгенівських променів (XRD), скануючої електронної мікроскопії (SEM) та спектрометрії в ультрафіолетовій та видимій частині спектру. Антикорозійні властивості органо-неорганічного гібридного покриття досліджували за допомогою електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS) і випробувань на сольовий туман. Слід зазначити, що результати EIS показали, що епоксикремнеземне органо-

неорганічне покриття мало опір $109 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, що може збільшити модуль імпедансу (при $0,01 \text{ Гц}$) сталі Q215 приблизно на 7 порядків після занурення у $3,5 \text{ мас.}\%$ водний розчин NaCl на 96 год. Результати випробування методом сольового туману показало, що металева підкладка все ще не була повністю кородованою через 68 днів. Крім того, додавання ZnO до покриття веде до можливості фотодеградації метилового оранжевого, і ефективність фотодеградації може досягати 55%.

У роботі Liu зі співавторами [19] було описано багатошаровий двовимірний (2D) ковалентний органічний каркас TrPa-1, що був синтезований синтезований як наноконтейнер для виготовлення самовідновлюваного епоксидного покриття. Інгібітор корозії бензотриазол (BTA) вводили в пористий TrPa-1 ємність якого було додатково покращено за допомогою електростатичної адсорбції. Потім додають $0,5 \text{ мас.}\%$ BTA/TrPa-1 і $0,5 \text{ мас.}\%$ TrPa-1 до епоксидного покриття (EP). Електрохімічні дослідження показали, що після 60 днів занурення імпеданс BTA/TrPa-1/EP в області низьких частот становив $6,45 \cdot 10^8 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, при цьому повний опір, що відповідає TrPa-1/EP покриття становило $9,04 \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Показано, що поліпшення антикорозійних характеристик покриття на основі BTA/TrPa-1/EP в основному обумовлено, по перше високою дисперсією TrPa-1 у епоксидному покритті, що покращує ефект фізичного екранування покриття, по друге, контрольованим вивільненням BTA, що веде до безперервного утворення захисного шару на поверхні металу.

Rodriguez та співавтори розробили [20] епоксидне покриття з нанорезервуарами інгібітора антикорозійного захисту сталей, що покриті системою Mg-Zn. Щоб досягти цього, подвійні гідроксиди Mg-Al, модифіковані бензотриазолом (LDH-BTA) були синтезовані методом співосадження. Гідроксиди з та без бензотриазолу характеризували за допомогою рентгеноструктурного аналізу, скануючої та оптичної мікроскопії, інфрачервоної спектрометрії та визначення загального органічного вуглецю. Вплив LDH-BTA на інгібування корозії сталі з покриттям Zn-Mg при зануренні в розчини хлоридів вивчали за допомогою електрохімічних методів і методів аналізу поверхні.

Стійкість суспензії з епоксидної смоли з додаванням 1,5 мас. % LDH-ВТА контролювали за швидкістю седиментації, також проводилась оцінка антикорозійних властивостей композитного покриття, зокрема бар'єрні і самовідновлювальні властивості. Було показано, що молекули бензотриазолу, присутні на поверхні LDH вивільняються в присутності іонів хлориду, таким чином взаємодіючи з металевою поверхнею та підвищуючи корозійну стійкість. Доведено, що суспензія, що складається з епоксидної смоли та LDH-ВТА є стабільною завдяки органічній функціоналізації LDH органічним інгібітором ВТА. Модифікація LDH за допомогою ВТА забезпечує бар'єрні властивості покриття на основі епоксидної смоли, пов'язані зі здатністю до самовідновлення.

У дослідженні About та співавторів [21] пентаглицидиловий етер пентафеноксифосфору вивчався як інгібітор корозії за допомогою різних методів (втрата ваги, електрохімічні вимірювання, теоретичні дослідження та аналіз поверхні). Авторами показано, що введення зазначеного інгібітора до складу епоксидних полімерних покриттів значно підвищує їх корозійну стійкість в агресивних середовищах (0.5 М розчин кислоти сульфатної). Ефективність інгібітора досягає 95% при його вмісті 10-3 М. Аналіз поверхні підтвердив відмінну інгібіторну поведінку пентаглицидилового етеру пентафеноксифосфору. Теоретичні розрахунки методами молекулярної механіки та *ab initio* демонструють чудову кореляцію з експериментальними даними.

Suleiman зі співавторами [22] одержали нові гібридні золь-гелеві матеріали (C1-C5) на основі кремній-епоксидних композитних смол з'єднанням різних аміносиланів з епоксидною смолою DER736 з наступним золь-гель процесом *in situ*, та подальшим введенням уретанових частинок до кінцевих покриттів. Основною метою дослідження було встановлення впливу природи аміносилану на властивості одержаного покриття. Було досліджено три різні аміносилани, параметри їх реакції з епоксидною смолою та триалкоксисиланами були ретельно оптимізовані, щоб уникнути швидкого гелеутворення та отримати гібридне покриття з бажаними властивостями. Підготовлені органо-неорганічні гібридні покриття наносили та затверджували на панелях з м'якої сталі. Одержані зразки

досліджували методами ІЧ-спектроскопії, ЯМР-спектроскопії, термогравіметричним аналізом, методом вимірювання контактних кутів води, електрохімічними методами тощо. Результати показали, що покриття, отримані з триалкоксисиланів АРТМС і МТМС (С4), демонструють найкращі механічні, антикорозійні та адгезійні властивості при нанесенні на поверхню м'якої сталі порівняно з усіма іншими покриттями при помещенні у середовище 3,5 мас.% розчину NaCl. Результати EIS-спектроскопії показали значення опору для цього покриття в діапазоні $106 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ після 10 днів безперервного занурення в сольове середовище. Дослідження методом скануючої електронної мікроскопії показують, що покриття виготовлені з інших аміносиланів, АРТPDMS і АРМ–DMS є неоднорідними та мають деякі дефекти, які в кінцевому підсумку вплинули на їх бар'єрні захисні властивості.

Канцерогенні хромати [23] поступово втрачають свою затребуваність як інгібітори корозії в органічних покриттях і заміщуються на більш безпечні альтернативи. Комбінації на основі церію є чудовими інгібіторами корозії у водному середовищі. Однак чи є вони ефективними як інгібітори корозії в органічному покритті, залишається відкритим питанням і залежить від їх взаємодії з матрицею покриття, що має призвести до достатнього вивільнення інгібіторів протягом бажаного періоду часу. Саме дослідженню можливості створення антикорозійних покриттів на основі епоксидних полімерів та похідних церію і присвячене дослідження Van Soestbergen та співавторів. На першому етапі роботи було вивчено вивільнення дибутилфосфату церію $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ з епоксидного покриття. З цією метою системи покриттів, що мають різний вміст інгібітора в діапазоні від 1 до 50% мас. Ці покриття були охарактеризовані за допомогою ІЧ-спектроскопії з та скануюча електронна мікроскопія. Експерименти з дослідження вивільнення проводили шляхом занурення покриття у воду, з вимірюванням концентрації розчиненого $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ у воді *in situ* за допомогою спектроскопії у видимій та ультрафіолетовій частині спектру. Вивільнення інгібіторів показало чітку залежність від їх початкового вмісту. Для покриттів з високим рівнем вмісту (>25 мас.%) усі інгібітори вимиваються в той

час як для низького рівня вмісту (<10 мас.%) вимивання не спостерігалось. Показано, що різниця між високими та низькими концентраціями можуть спричинити утворення пористої сітки у високо наповнених покриттях внаслідок розчинення великих кластерів $\text{Ce}(\text{dbp})_3$. За допомогою магнітно-резонансної томографії було візуалізовано проникнення водної фази в цю пористу мережу під час експериментів з вимивання. Заповнена водою пориста мережа забезпечує чудовий шлях для транспортування $\text{Ce}(\text{dbp})_3$. Для низьких рівнів інгібітору така мережа відсутня, а транспорт $\text{Ce}(\text{dbp})_3$ заблокований. Зразки, що містять помірні рівні наповнення інгібітором показали збільшення кількості вимивання для зменшення значень рН. Автори вважають, що ця залежність від рН є результатом одночасного вимивання значних кількостей залишків покриттів на основі бісфенолу при низькому рН, оскільки видалення цих залишків також призведе до підвищення пористості покриття.

Wonnie Ma зі співавторами [24] присвятили своє дослідження вивченню впливу нонорозмірного хітозану на властивості покриттів. Нанохітозан (NCH) був підготовлений як зміцнюючий агент нанонаповнювача, який був включений у захисне покриття для запобігання корозії. У цьому дослідженні серія нанокompозитних покриттів на основі епоксидних смол була виготовлена з різними коефіцієнтами наповнення NCH. Одержані покриття були нанесені на підкладку з м'якуої сталі в умовах навколишнього середовища. Морфологія поверхні та структурна характеристика NCH і нанокompозитних покриттів проводили за допомогою скануючої електронної мікроскопії (FESEM), рентгенівської дифракції (XRD) та інфрачервоної спектроскопії. Оптичну характеристику нанокompозитних зразків досліджували за допомогою УФ-видимої спектроскопії в діапазоні 300–800 нм при в режимі пропускання. Термічний аналіз нанокompозитного покриття проводили за допомогою диференціальної скануючої калориметрії і термогравіметричного аналізу (ТГА). Корозійні властивості нанокompозиту вивчені за допомогою електрохімічних методів. Результати показали, що всі нанокompозитні покриття на основі

епоксидної смоли, що містять NCH, значно перевищують за своїми антикорозійними властивостями не наповненні покриття.

У дослідженні Zheng та співавторів [25] повідомляється про екологічно чисте гідрофобне покриття на основі біоепоксидної смоли з використанням води як єдиного розчинника під час підготовки. Покриття було виготовлено шляхом введення супергідрофобних наночастинок SiO₂, гідрофобного затверджувача і гексадецилтриметоксисилану в епоксидну смолу на основі ізосорбїду за допомогою процесу одноетапного спінювання. Покриття демонструє високу гідрофобність з кутом контакту з водою (CA) $134 \pm 3^\circ$. Встановлено, що це вже підготовлене покриття має добру механічну міцність проти піщаної ерозії, також зберігає високий рівень здатності відштовхувати воду. Крім того, отримане покриття демонструє зменшення на один порядок густини струму корозії (I_{corr}) та позитивний зсув потенціалу корозії (E_{corr}) від $-1,008$ В до $-0,747$ В та ефективність інгібування корозії 92%.

1.3 Висновки

Проведений літературний огляд засвідчив високий рівень уваги, що приділяється розробці інноваційних антикорозійних покриттів на основі епоксидних смол. Виявлено, що основна маса досліджень присвячена введенню до складу епоксидної матриці різноманітних наноматеріалів. Також, активно досліджується в якості модифікатора епоксидних смол бензотриазол, що відноситься до гетероциклічних сполук. Необхідно зазначити, що в результаті літературного пошуку майже не виявлено досліджень присвячених модифікуванню епоксидних смол сполуками, що виявляють виражену антиоксидантну дію.

РОЗДІЛ 2

РОЗРОБКА АНТИКОРОЗІЙНОГО ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ЕПОКСИДНИХ СМОЛ ТА АНТИОКСИДАНТНОЇ РЕЧОВИНИ ПТЕРИДИНОВОГО РЯДУ.

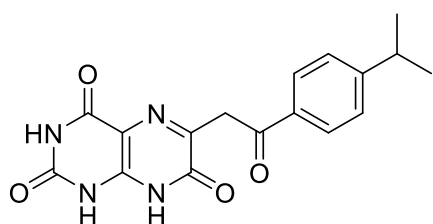
Як було зазначено у літературному огляді в наявних літературних даних майже відсутніми є дослідження, що присвячені використанню органічних речовин з антиоксидантною активністю в якості модифікаторів полімерних покриттів, зазначений факт є досить дивним враховуючи той факт, що корозійні процеси являють собою процеси окислення металів під дією різноманітних фізичних факторів. Органічні речовини, що здатні інгібувати процеси окислення є перспективними компонентами комплексних антикорозійних захисних покриттів. Також необхідно відзначити, що окремі органічні речовини, в тому числі з антиоксидантними властивостями здані утворювати комплекси з катіонами металів, що дозволяє їм формувати більш стабільні поверхневі утворення. Враховуючи зазначене було вирішено дослідити можливість використання органічної речовини з вираженою антиоксидантною дією як компонентів антикорозійних покриттів.

2.1 Обґрунтування вибору органічної речовини з антиоксидантними властивостями в якості компоненту для створення антикорозійного покриття.

Детальний аналіз літературних даних показав на перспективність використання в якості компоненту для антикорозійних покриттів органічної сполуки птеридинового ряду. Для зазначених речовин характерна вкрай висока антиоксидантна та анти-радикальна активність. Також для названого класу

речовин характерне комплексотворення, що додатково сприяє утворенню захисних покриттів на поверхні металу.

В якості антикорозійного компоненту нашу увагу привернули 1-метил-6-((2-(арил-(гетерил-))-2-оксоетил)-птеридин-2,4,7(1*H*,3*H*,8*H*)-триони, що були описані як сполуки з вираженою антиоксидантною та антирадикальною дією та високою синтетичною доступністю. Серед усіх сполук даного класу в якості компоненту для антикорозійних покриттів нами обрана речовина 6-(2-(4-ізопропілфеніл)-2-оксоетил)-1-метилптеридин-2,4,7(1*H*,3*H*,8*H*)-трион [26] структура якої представлена на рис. 2.1.



6-(2-(4-ізопропіл)-2-оксоетил)птеридин-2,4,7(1*H*,3*H*,8*H*)-трион

Молекулярна формула: $C_{17}H_{16}N_4O_4$
 Молекулярна вага: 340,34
 Елементний склад: С, 60.00; Н, 4.74; N, 16.46; О, 18.80

Рисунок 2.1 - Структура та окремі характеристики 6-(2-(4-ізопропілфеніл)-2-оксоетил)-1-метилптеридин-2,4,7(1*H*,3*H*,8*H*)-триону

Вибір саме цієї речовини обумовлений двома факторами. По перше серед описаних речовин даного ряду зазначена речовина є єдиною, що має задовільну розчинність у спирті. По-друге наявність ізопропілового фрагменту обумовлює хімічну спорідненість до структури бісфенолу А (вихідної речовини, що використовується для синтезу епоксидних смол) (рис. 2.2) і це на нашу думку буде сприяти підвищенню стабільності розробленого покриття.

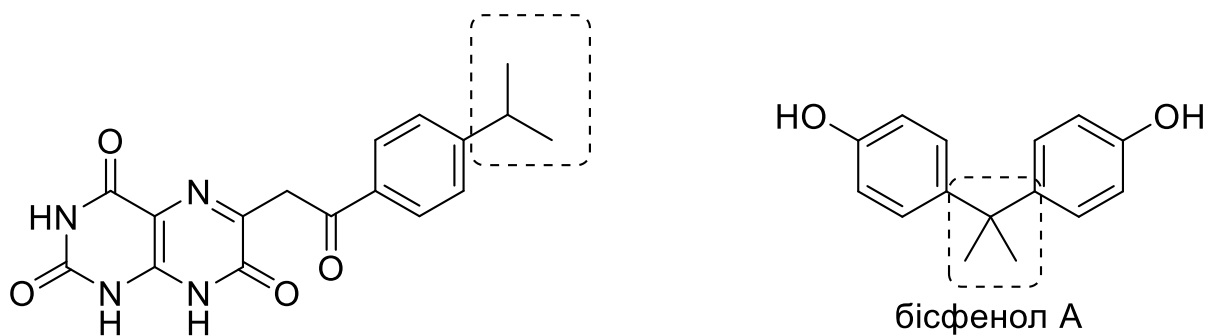


Рисунок 2.2 - Структурна подібність 6-(2-(4-ізопропілфеніл)-2-оксоетил)-1-метилптеридин-2,4,7(1Н,3Н,8Н)-триону та бісфенолу А.

В подальшому нами було проведено ресинтез цільової речовини з використанням описаної раніше методики (рис. 2.3) [26].

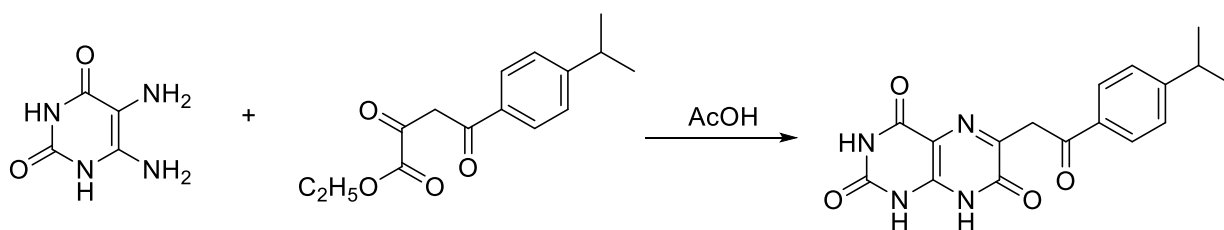


Рисунок 2.3 - Синтез 6-(2-(4-ізопропілфеніл)-2-оксоетил)-1-метилптеридин-2,4,7(1Н,3Н,8Н)-триону.

Синтез цільової сполуки ґрунтується не 4+2 циклоконденсації 5,6-діамінопіримідин-2,4(1Н,3Н)-діону та етил 4-(4-ізопропілфеніл)-2,4-діоксобутаноату в середовищі оцтової кислоти.

Для верифікації структури синтезованої сполуки нами були використані такі фізико-хімічні підходи як ЯМР-спектронетрія (рис. 2.4) та хромато-мас-спектронетрія (рис. 2.5).

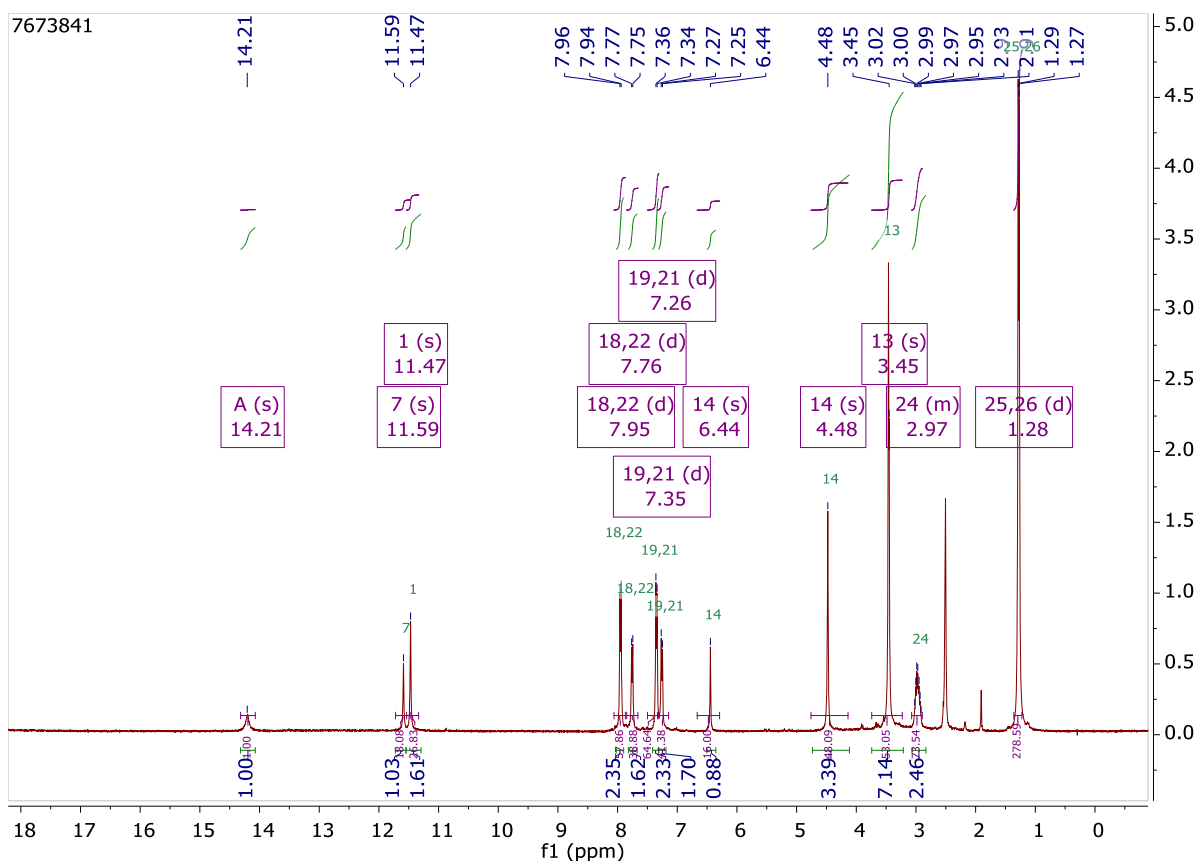


Рисунок 2.4 - ^1H ЯМР-спектр 6-(2-(4-ізопропілфеніл)-2-оксоетил)-1-метилптеридин-2,4,7(1Н,3Н,8Н)-триону.

Всі константи та спектральні характеристики ресинтезованої нами речовини повністю відповідають описаним в літературі.

2.2 Обґрунтування складу покриття на основі епоксидної смоли, що модифікована 6-(2-(4-ізопропілфеніл)-2-оксоетил)-1-метилптеридин-2,4,7(1Н,3Н,8Н)-трионом

Епоксидні покриття формуються з епоксидних основ, що являють собою гліциділові етери як правило бісфенольних сполук різної будови, затверджувача, що являє собою нуклеофільну сполуку, що здатна ініціювати розкриття

епоксидного циклу для подальшої ланцюгової реакції полімеризації та допоміжних речовин різної будови. Найбільш поширеними епоксидними основами є гліцедилові етери бісфенолу А, що пов'язано з економічною доступністю та задовільними механічними властивості.

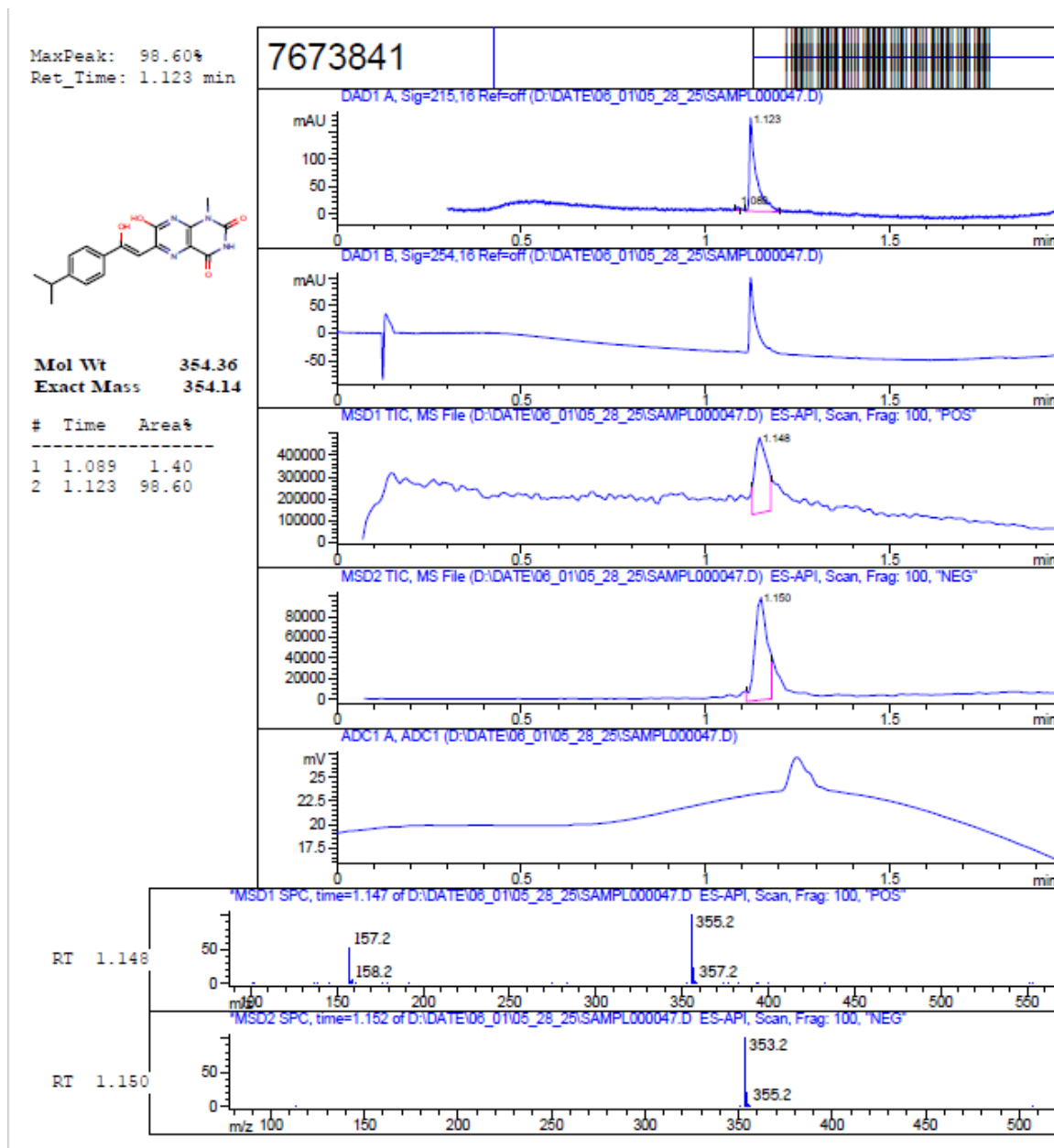


Рисунок 2.5 - Хромато-мас-спектр 6-(2-(4-ізопропілфеніл)-2-оксоетил)-1-метилптеридин-2,4,7(1Н,3Н,8Н)-триону.

Саме зазначену епоксидну основу було використано в представленому дослідженні. В якості затверджувача було використано поліетиленполіамін (ПЕПА). Введення модифікатора 6-(2-(4-ізопропілфеніл)-2-оксоетил)-1-метилптеридин-2,4,7(1Н,3Н,8Н)-триону було вирішено проводити у вигляді його розчину у пропанолі-2. Введення речовини у вигляді суспензії було відкинуто з огляду на неоднорідність розподілення модифікатора та виникнення додаткових поверхонь розділу які є дефектними зонами. Вибір розчинника обумовлений тим фактом, що названий спирт задовільно розчиняє сполуку, що досліджується та може вступати у взаємодію з епоксидними фрагментами. За літературними даними, модифікатори як правило вводяться у кількостях до 0,5 мас%. Враховуючи зазначене нами були дослідженні покриття з вмістом модифікатора 0,1 мас%, 0,2 мас%, 0,3 мас%, 0,4 мас%, 0,5 мас%. Склад покриттів та їх технологічна схема представлена у таблиці 1 та на рис. 2.6 відповідно.

Таблиця 2.1 -Склад антикорозійного покриття.

№ суміші для створення покриття	Епоксидна основа, мас. %.	ПЕПА, мас. %.	Модифікатор, мас. %.	Пропанол-2 мас. %.
1	85	10	0,1	4,9
2	85	10	0,2	4,8
3	85	10	0,3	4,7
4	85	10	0,4	4,6
5	85	10	0,5	4,5

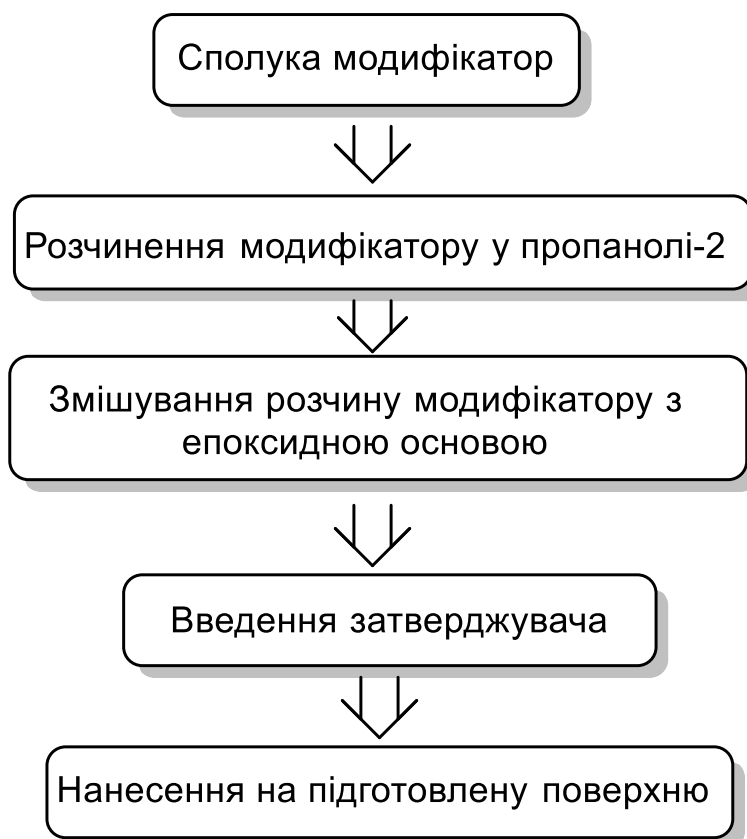


Рисунок 2.6 Технологічна схема виготовлення покриття на основі модифікованого епоксидного полімеру.

Необхідно зазначити, що при введенні модифікатора ймовірно перебігають хімічні перетворення оскільки модифікатор містить декілька високореакційноздатних функціональних груп. Враховуючи наявну інформацію про реакційну здатність 6-(2-(4-ізопропілфеніл)-2-оксоетил)-1-метилптеридин-2,4,7(1Н,3Н,8Н)-триону можна припустити, що атом оксигену в положенні 7 який здатний до таутомерних перетворень може вступати в реакцію з епоксидним фрагментом (рис.2.7).

Одержане покриття випробовували на сталі марки 20 (С – 0.17-0.24%, Si – 0.17-0.37%, Mn – 0.35-0.65%, Ni – не більше 0,30 %, S – не більше 0,035 %, P – не більше 0,030 %, Cr – не більше 0,25 %, Cu – не більше 0,30 %, As – не більше 0,08 %, решта Fe). Для дослідження використовували зразки сталі 5 см×5 см. Підготовку до нанесення проводили шляхом шліфування поверхні з подальшим знежиренням. Знежирення проводили послідовною обробкою поверхні

пропанолом-2 та диетиловим етером. Після висушування покриття товщиною 200 ± 10 мкм та висушували протягом 7 діб.

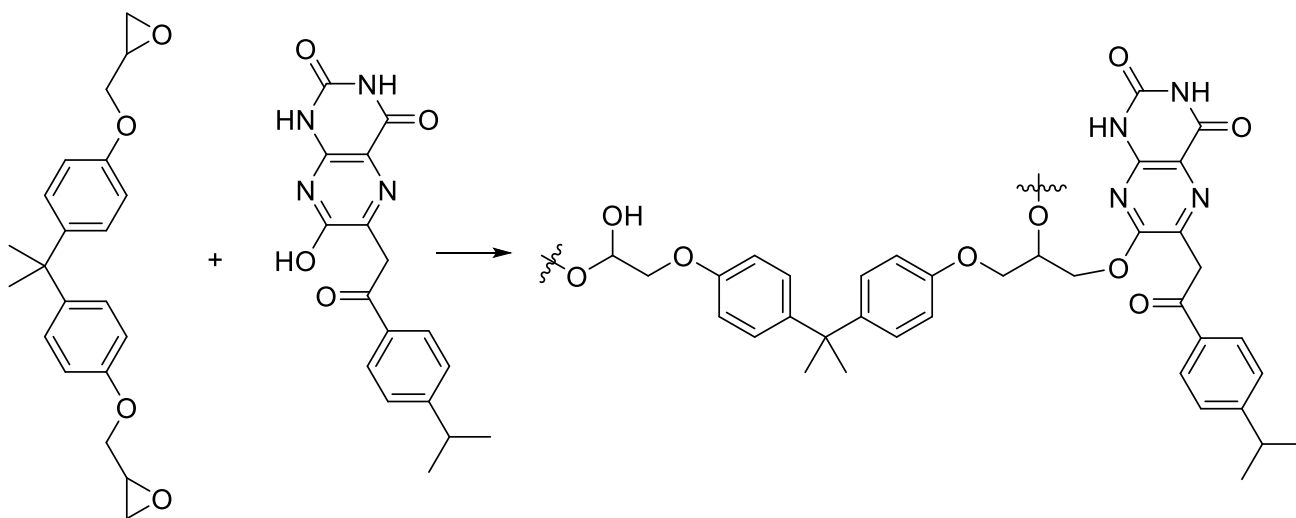


Рисунок 2.7 - Ймовірний механізм зв'язування модифікатора з епоксидною основою

2.3 Електрохімічні дослідження

Зразки покриті немодифікованим (85 мас.% епоксидної основи, 10 мас.% ПЕПА, 5 мас.% пропанолу-2) та модифікованими покриттями були досліджені методом вольтамперометрії у середовищі 3% розчину натрію хлориду. За потенціодинамічними кривими визначалось значення потенціалу корозії (E_{corr}), величини, що демонструє здатність того чи іншого матеріалу до корозійних процесів. (Таблиця 2.2).

Таблиця 2.2 - Визначені потенціали корозії зразків покритих модифікованими на немодифікованими покриттями.

Номер зразку	Вміст модифікатора,	E _{corr} , V
1	0	-0,598
2	0,1	-0,554
3	0,2	-0,523
4	0,3	-0,496
5	0,4	-0,492
6	0,5	-0,489

Відповідно до одержаних результатів можна зробити висновок, що введення модифікатора до складу покриття на основі епоксидного полімеру приводить до посилення його антикорозійних властивостей. Необхідно зазначити, що значне підвищення потенціалу корозії спостерігається при збільшенні вмісту модифікатора до 0,3 мас. %, подальше збільшення вмісту 6-(2-(4-ізопропілфеніл)-2-оксоетил)-1-метилптеридин-2,4,7(1H,3H,8H)-триону не веде до значних змінень у значенні потенціалу корозії, а отже вміст 0,3 мас. % є оптимальним.

2.4 Експериментальна частина

Хімічні дослідження. Температуру плавлення 6-(2-(4-ізопропілфеніл)-2-оксоетил)-1-метилптеридин-2,4,7(1H,3H,8H)-триону визначали на приладі Mettler Toledo MP50. Визначення елементного складу сполуки проводили на елементному аналізаторі «ELEMENTAR vario EL cube». ¹H (400 MHz) та ¹³C (100 MHz) ЯМР-спектри були зареєстровані на спектрометрі ядерного магнітного резонансу «Mercury 400», розчинник ДМСО-d₆, внутрішній стандарт – ТМС.

Хромато-мас-спектри були зареєстровані на системі, що складається з високоефективного рідинного хроматографа Agilent 1100 Series, діодно-матричного та мас-селективного детектору Agilent LC/MSD SL. Спосіб іонізації – хімічна іонізація при атмосферному тиску (APCI). Режим дослідження – одночасне сканування позитивних та негативних іонів у діапазоні мас 80-1000 m/z.

Метод синтезу 6-(2-(4-ізопропілфеніл)-2-оксоетил)-1-метилптеридин-2,4,7(1H,3H,8H)-триону.

До суспензії 1.56 g (10 ммоль) of 1-метил-5,6-діаміноурацилу в 30 мл оцтової кислоти було додано (10 ммоль) етил 4-(4-ізопропілфеніл)-2,4-діоксобутаноату (2) Суміш кип'ятили протягом 2 годин, охолодили осад, що випав відфільтрували.

6-(2-(4-Isopropylphenyl)-2-oxoethyl)-1-methylpteridine 2,4,7(1H,3H,8H)-trione (3.4). Yield: 67%; mp > 300°C; IR: 3902, 3859, 3850, 3816, 3739, 3228, 3205, 3181, 3111, 3059, 3030, 3009, 2981, 2949, 2931, 2871, 2811, 2801, 1714, 1689, 1683, 1665, 1649, 1633, 1621, 1601, 1575, 1566, 1557, 1541, 1509, 1505, 1459, 1449, 1429, 1417, 1389, 1358, 1329, 1301, 1245, 1180, 1130, 1053, 1015, 975, 927, 841, 820, 807, 772, 743, 714, 671, 652, 620 cm⁻¹; ¹H NMR (DMSO d₆): δ 14.22 (br. s, 1H, OH), 11.60/11.49 (br. s, 1H, 8-NH), 7.35/7.26 (d, 1H, J = 8.1/7.9 Hz, H-3, H-5 Ph), 7.95/7.75 (d, 1H, J = 8.0 Hz, H-2, H-6 Ph), 6.45 (s, 1H, —CH=C(OH)—), 4.51 (s, 2H, —CH₂—C(O)—), 3.47 (s, 3H, N—CH₃), 2.97 (m, 1H —CH(CH₃)₂), 1.31 (d, 6H, J = 6.7 Hz, —CH(CH₃)₂); ¹³C NMR (DMSO d₆:CCl₄ 1:1): δ 23.7 (—CH(CH₃)₂), 28.7 (N—CH₃), 34.0 (—CH(CH₃)₂), 43.0 (—CH₂—CO—), 88.2 (—CH=C—OH—), 118.2, 127.2, 128.9, 133.3/134.6/137.9, 148.8, 150.2, 150.6/151.1, 154.9, 158.6/159.8, 160.4, 195.9 (—CH₂—CO—); LCMS, m/z = 355 [M + 1]⁺; Anal. Calcd. for C₁₈H₁₈N₄O₄: C, 61.05; H, 5.15; N, 15.86. Found: C, 61.02; H, 5.13; N, 15.89.

Електрохімічні дослідження. Електрохімічні дослідження було проведено за допомогою потенціостата MTech COR-500. Дослідження проводились в середовищі 3% розчину натрію хлориду. Робочий електрод являв

собою зразок, що досліджується, електрод порівняння – хлорсрібний електрод, протиелектрод – платиновий електрод.

2.5 Висновки

Показано, що введення 6-(2-(4-ізопропілфеніл)-2-оксоетил)-1-метилптеридин-2,4,7(1H,3H,8H)-триону як модифікатора до складу захисного покриття на основі епоксидних смол дозволяє значно покращити антикорозійні властивості останнього. Оптимальним вмістом антикорозійного покриття є 0,3 мас. %.

ВИСНОВКИ

1. За результатами проведеного огляду показано, що сучасні напрямки покращення антикорозійних властивостей покриттів на основі епоксидних смол здебільшого пов'язані з введенням в якості наповнювачів наноматеріалів. Введення в якості наповнювачів органічних сполук з антиоксидантною дією є малодослідженим та перспективним.

2. Обґрунтовано застосування 6-(2-(4-ізопропілфеніл)-2-оксоетил)-1-метилптеридин-2,4,7(1H,3H,8H)-триону, як сполуки з вираженою антиоксидантною дією як модифікатора для покриттів на основі епоксидних смол.

3. Розроблено склад та технологію виготовлення покриттів на основі модифікованих епоксидних смол. Методами вольтамперометрії встановлено підвищення антикорозійних властивостей покриттів при введенні модифікаторів. Показано, що оптимальний вміст модифікатора у епоксидному покритті становить 0,3 мас. %.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Мартинюк М.І., Сіренко Г.О., Бойко Л.Я. Епоксидні смоли і композиційні матеріали на їх основі (огляд). Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. 2014. 18. С.115-132.
2. Verma C., Olasunkanmi L. O., Akpan E. D., Quraishi M. A., Dagdag O., El Gouri M., Ebenso E. E.. Epoxy resins as anticorrosive polymeric materials: A review. *Reactive and Functional Polymers*. 2020. 156. 104741. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104741
3. Pulikkalparambil H., Siengchin S., Parameswaranpillai J. Corrosion protective self-healing epoxy resin coatings based on inhibitor and polymeric healing agents encapsulated in organic and inorganic micro and nanocontainers. *Nano-Structures & Nano-Objects*. 2018. 16. 381–395. doi:10.1016/j.nanoso.2018.09.010
4. Zhou X., Huang H., Zhu R., Sheng X., Xi, D., Mei Y. Facile modification of graphene oxide with Lysine for improving anti-corrosion performances of waterborne epoxy coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2019. 105200. doi:10.1016/j.porgcoat.2019.06.04
5. Zhou C., Lu X., Xin Z., Liu J., Zhang Y. Hydrophobic benzoxazine-cured epoxy coatings for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*. 2013. 76(9). 1178–1183. doi:10.1016/j.porgcoat.2013.03.01
6. Dagdag O., Berisha A., Safi Z., Hamed O., Jodeh S., Verma C., El Harfi A. DGEBA-polyaminoamide as effective anti-corrosive material for 15CDV6 steel in NaCl medium: Computational and experimental studies. *Journal of Applied Polymer Science*. 2019. 137(8). 48402. doi:10.1002/app.48402
7. Dagdag O., Berisha A., Safi Z., Dagdag S., Berrani M., Jodeh S., El Harfi A.. Highly durable macromolecular epoxy resin as anticorrosive coating material for carbon steel in 3% NaCl: Computational supported experimental studies. *Journal of Applied Polymer Science*. 2020. 49003. doi:10.1002/app.49003

8. Kamalon R., Kikkeri N., Shetty M., Avvadukkam M., Ambale M.M. Evaluation of anti-corrosion performance of modified gelatin-graphene oxide nanocomposite dispersed in epoxy coating on mild steel in saline media. *Colloids and Surfaces A*. 2020. 587. 124341. doi:10.1016/j.colsurfa.2019.12434
9. Saurav R.N., Kikkeri N.S. M., Mahesh B.H., Kamalon R., Ambale M.M., Satishkumar R.N. Functionalized multi-walled carbon nanotube/polyindole incorporated epoxy: An effective anti-corrosion coating material for mild steel *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. 856. 158057. doi:10.1016/j.jallcom.2020.158057
10. Abdollahi H., Ershad-Langroudi A., Salimi A., Rahimi A. Anticorrosive Coatings Prepared Using Epoxy–Silica Hybrid Nanocomposite Materials. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014. 53(27). 10858–10869. doi:10.1021/ie501289g
11. Ai Y.-F., Xia L., Pang F.-Q., Xu Y.-L., Zhao H.-B., Jian R.-K. Mechanically strong and flame-retardant epoxy resins with anti-corrosion performance. *Composites Part B: Engineering*. 2020. 193, 108019. doi:10.1016/j.compositesb.2020.10
12. Bakhshandeh E., Jannesari A., Ranjbar Z., Sobhani S., Saeb M.R. Anti-corrosion hybrid coatings based on epoxy–silica nano-composites: Toward relationship between the morphology and EIS data. *Progress in Organic Coatings*. 2014. 77(7). 1169–1183. doi:10.1016/j.porgcoat.2014.04.00
13. Chen H., Fan H., Su N., Hong R., Lu X. Highly hydrophobic polyaniline nanoparticles for anti-corrosion epoxy coatings. *Chemical Engineering Journal*. 2021. 420, 130540. doi:10.1016/j.cej.2021.130540
14. Tomić M. D., Dunjić B., Likić V. Bajat J., Rogan J., Djonlagić J. The use of nanoclay in preparation of epoxy anticorrosive coatings. *Progress in Organic Coatings*. 2014. 77(2). 518–527. doi:10.1016/j.porgcoat.2013.11.01
15. Hao Y., Zhao Y., Yang X., Hu B., Ye S., Song L., Li R. Self-healing epoxy coating loaded with phytic acid doped polyaniline nanofibers impregnated with benzotriazole for Q235 carbon steel. *Corrosion Science*. 2019. doi:10.1016/j.corsci.2019.02.023

16. Hsissou R., Benhiba F., Echihi S., Benkhaya S., Hilali M., Berisha A., Elharfi A. New epoxy composite polymers as a potential anticorrosive coatings for carbon steel in 3.5% NaCl solution: Experimental and computational approaches. *Chemical Data Collections*. 2021. 31. 100619. doi:10.1016/j.cdc.2020.100619
17. Izadi M., Shahrabi, T., Ramezanzadeh B.. Active corrosion protection performance of an epoxy coating applied on the mild steel modified with an eco-friendly sol-gel film impregnated with green corrosion inhibitor loaded nanocontainers. *Applied Surface Science*. 2018. 440. 491–505. doi:10.1016/j.apsusc.2018.01.185
18. Jia Z., & Hong R. Anticorrosive and photocatalytic properties research of epoxy-silica organic–inorganic coating. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. 622. 126647. doi:10.1016/j.colsurfa.2021.12664
19. Liu T., Li W., Zhang C., Wang W., Dou W., Chen S. Preparation of highly efficient self-healing anticorrosion epoxy coating by integration of benzotriazole corrosion inhibitor loaded 2D-COF. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2021. 97, 560–573. doi:10.1016/j.jiec.2021.03.012
20. Rodriguez J., Bollen E., Nguyen T. D., Portier A., Paint Y., Olivier M.-G. Incorporation of layered double hydroxides modified with benzotriazole into an epoxy resin for the corrosion protection of Zn-Mg coated steel. *Progress in Organic Coatings*. 2020. 149. 105894. doi:10.1016/j.porgcoat.2020.10589
21. About S., Hsissou R., Erramli H., Chebabe D., Salim R., Kaya S., Hajjaji N. Gravimetric, electrochemical and theoretical study, and surface analysis of novel epoxy resin as corrosion inhibitor of carbon steel in 0.5 M H₂SO₄ solution. *Journal of Molecular Structure* 2021. 1245, 131014. doi:10.1016/j.molstruc.2021.13101
22. Suleiman R., Dafalla H., El Ali B. Novel hybrid epoxy silicone materials as efficient anticorrosive coatings for mild steel. *RSC Advances*. 2015. 5(49). 39155–39167. doi:10.1039/c5ra04500b
23. Van Soestbergen M., Baukh V., Erich S. J. F., Huinink H. P., Adan O. C. G. Release of cerium dibutylphosphate corrosion inhibitors from highly filled epoxy

coating systems. *Progress in Organic Coatings* (2014). 77(10), 1562–1568. doi:10.1016/j.porgcoat.2013.12.01

24. Wonnice Ma I. A., Sh A., Arof, A. K. Anticorrosion properties of epoxy-nanochitosan nanocomposite coating. *Progress in Organic Coatings*, 2017. 113. 74–81. doi:10.1016/j.porgcoat.2017.08.01

25. Zheng S., Bellido-Aguilar D. A., Huang Y., Zeng X., Zhang Q., Chen Z. Mechanically robust hydrophobic bio-based epoxy coatings for anti-corrosion application. *Surface and Coatings Technology*. 2019. 363, 43–50. doi:10.1016/j.surfcoat.2019.02.02

26. Kazunin M. S., Voskoboynik O. Y., Nosulenko I. S., Berest G. G., Sergeieva T., Okovytyy S., Kovalenko S. I. Synthesis, Tautomerism, and Antiradical Activity of Novel Pteridinetriene Derivatives. *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2018. 55(4). 1033–1041. doi:10.1002/jhet.3135