

1. Брик М.Т. Енциклопедія мембран: у 2 т.. – Т.1. – К.: Вид. дім “Києво-Могилянська академія”. – 2005. – 658 с. 2. Суберляк О.В., Мельник Ю.Я., Скорохода В.Й. Функціонально-активні полімерні мембрани – перспективний тип мембран для природних процесів // Хімічна промисловість України. – 1999. – № 4. – С. 42–46. 3. Suberlyak O., Skorokhoda V., Melnyk J. Formation and properties of hydrogel membranes based cross-linked copolymers of methacrylates and water-soluble polymers // Engineering of Biomaterials. – 2009. – Vol. XII (86). – P. 5–8. 4. Кестинг Р.Е. Синтетические полимерные мембраны. – М.: Химия, 1991. – 336 с. 5. Вороніна Н.І., Нігматулін Р.Р., Брик М.Т., Толмачов О.В. Модифікування пористих полімерних мембран плівками Ленгмюра-Блоджетт // Функціональні матеріали. – 1995. – Т.2, №3. – С. 327–330. 6. Suberlyak O.V., Melnyk J.J., Varan N.M. Formation of membranes from aliphatic polyamide-polyvinylpyrrolidone blends // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2009. – Vol. 82, № 10. – P. 1898–1901. 7. Мельник Ю.Я., Галишин О.З., Скорохода В.Й. Дифузійні властивості пліткових гідрогелів на основі кополімерів полівінілпіролідону // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2009. – № 644. – С. 289–293. 8. Галишин О.З., Мельник Ю.Я., Смець А.Р., Скорохода В.Й. Наповнені гідрогелеві плівки для систем контрольованого вивільнення речовин // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2010. – № 667. – С. 408–411.

УДК 620.197

Т.В. Гуменецький, Я.І. Зінь, О.Р. Соколовський
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАХИСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ІНГІБОВАНИХ ПОКРИТТІВ НА АЛЮМІНІЄВОМУ СПЛАВІ

О Гуменецький Т.В., Зінь Я.І., Соколовський О.Р., 2011

Методом електрохімічної імпедансної спектроскопії досліджено захисні властивості інгібованих епоксидних покриттів з наскрізними дефектами на алюмінієвому сплаві в середовищі слабкоокислого дощового розчину. Встановлено, що опір переносу заряду є найвищим для зразка сплаву з епоксидним покриттям, яке включає композицію модифікованого фосфатного та кальцієвмісного нетоксичних пігментів. Запропонована інгібувальна композиція може бути перспективною заміною стронцію хромату в антикорозійних ґрунтувальних покриттях на алюмінієвих сплавах.

Ключові слова: епоксидна композиція, інгібоване покриття, інгібувальні пігменти, алюмінієвий сплав, локальна корозія.

Electrochemical impedance spectroscopy was used to study protective properties of inhibited epoxy coatings with through defects on an aluminum alloy in acid rain solution. It was established that charge transfer resistance of the alloy is highest for the epoxy coating containing composition of modified zinc phosphate and calcium ion exchange pigment. Proposed inhibiting composition can be a perspective replacement of strontium chromate in anticorrosion primer coatings on aluminum alloys.

Key words: epoxy composition, inhibited coating, inhibiting pigment, aluminum alloy, local corrosion.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Алюмінієвим сплавам властиві низька густина, висока міцність, відносна пластичність. Тому їх широко застосовують в авіаційній промисловості, будівництві, автомобілебудуванні, залізничному транспорті, нафтогазовидобувній промисловості, телекомунікаційній сфері та інших галузях народного

господарства. Типовими представниками цих сплавів є Д16Т та його зарубіжний аналог АА2024-Т3. Їх використовують у конструкціях середньої та підвищеної міцності, що функціонують за статичних та знакозмінних навантажень. Але через наявність в їхній структурі інтерметалічної фази, ці сплави схильні до локальної корозії [1, 2]. Місцева корозія конструкцій з алюмінієвого сплаву є небезпечніша, ніж загальна, і може призвести до значних матеріальних та навіть людських втрат.

Аналіз останніх досліджень. Для захисту цих сплавів від корозії переважно використовують плакування алюмінієм та лакофарбові покриття [3]. Щоб одержати лакофарбове покриття на алюмінієвому сплаві, потрібно підготувати поверхню, нанести протикорозійну ґрунтовку та лакофарбові верхні шари. Ґрунтовки для дюралюмінієвих сплавів містять здебільшого хромати цинку або стронцію. Хроматні сполуки є ефективні інгібітори корозії, але шкідливі для довкілля [4]. У багатьох країнах введено обмеження щодо використання хроматів у лакофарбових покриттях, тому надзвичайно важливий є пошук їх ефективних замінників. Фосфатні, іонообмінні та інші пігменти часто пропонують як нетоксичну альтернативу хроматним. Оскільки інгібувальна ефективність відомих нехроматних пігментів значно нижча порівняно з хроматами, то доцільним є пошук таких їх композицій з іншими сполуками, що можуть забезпечити синергічний захисний ефект. Тому актуальним є дослідити механізм та ефективність інгібування локальної корозії дюралюмінієвих сплавів екологічно-безпечними пігментами та їх композиціями, обґрунтувати можливість їх використання замість токсичних хроматів у лакофарбових ґрунтувальних покриттях.

Мета роботи – вивчити захисні властивості органічних ґрунтувальних покриттів на алюмінієвому сплаві, які містять композиції нехроматних інгібувальних пігментів.

Методики досліджень. Захисні властивості інгібованих органічних покриттів на алюмінієвому сплаві Д16Т досліджували методом електрохімічної імпедансної спектроскопії (ЕІС) у синтетичному розчині [5], що імітує слабкокислі дощові опади у промислових районах. Вимірювання здійснювали за потенціалу корозії з використанням триелектродної комірки з робочою площею зразка $2,0 \text{ см}^2$, каломельного електрода порівняння і платинового додаткового. Застосовували потенціостат / гальваностат EG@G Model 263A та аналізатор частотного відклику Solartron Frequency Response Analyzer 1250. Працювали в діапазоні частот змінного струму від 10 до 5 мГц з амплітудою прикладеного сигналу 10...20 мВ. Імпедансні спектри обробляли за допомогою програми ZView 2.

Епоксидні пігментовані покриття отримували на основі двокомпонентної композиції, яка складалася з епоксидіанові смоли ЕД-20, пластифікатора (СКР-30-КТР або ДОФ) та поліамінного затвердника ПЕПА. До потрібної в'язкості композицію розбавляли органічним розчинником. Покриття наносили у два шари на знежирену ацетоном та оброблену віденським вапном поверхню пластин алюмінієвого сплаву Д16Т за допомогою спеціального аплікатора. Після тверднення товщина першого ґрунтувального шару становила близько 30...50 мкм, загальна товщина покриттів становила 100...120 мкм. Ґрунт включав антикорозійні пігменти: цинку фосфат, модифікований молібдатом, кальційвмісний іонно-обмінний пігмент, стронцію хромат, діоксид титану. Інгібувальні пігменти додавали в епоксидне в'язуче шляхом перемішування та перетирання у горизонтальному кульовому млині. Покриття структурували протягом 24 год за 20 °С та додатково термообробляли 6 год за 60 °С. Товщину покриттів вимірювали електричним товщиноміром Elcometer 256. Досліджували епоксидні покриття суцільні та із спеціально проробленими наскрізними дефектами у вигляді отворів з $\varnothing 1 \text{ мм}$.

Результати досліджень та їх обговорення

Захисна дія інгібувальних пігментів в епоксидному покритті на алюмінієвому сплаві. Досліджувані інгібувальні пігменти (цинку фосфат, стронцію хромат, кальційвмісний іонообмінний пігмент) вводили у кількості 3 об. % в епоксидну композицію, яка складалася з епоксидної смоли,

рідкокаучукового пластифікатора, амінного затвердника, органічного розчинника. Контрольна композиція містила 3 об. % титану діоксиду. Після перетирання у кульовому млині композицію спеціальним рівнотовщинним аплікатором наносили на пластини з алюмінієвого сплаву Д16Т, попередньо знежирені віденським вапном. Отже, на металі одержували перший ґрунтувальний шар завтовшки близько 50 мкм. Після його тверднення до „відлипання” зверху наносили другий неінгібований шар на основі цієї самої епоксидної композиції. Загальна товщина покриття становила близько 130 мкм. Оскільки інгібувальні пігменти призначені для захисту металевого субстрату у місцях пошкоджень лакофарбового шару, то поряд із суцільними бездефектними покриттями використовували зразки покриттів зі спеціально проробленими наскрізними отворами діаметром 1 мм (рис. 1).

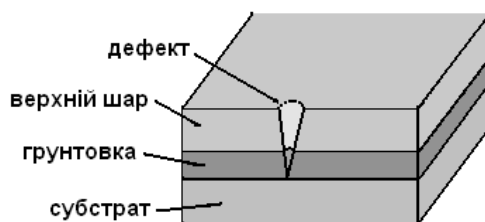


Рис. 1. Схема лакофарбового покриття з інгібованою ґрунтовкою із створеним "штучним" дефектом на алюмінієвому сплаві

Електрохімічна імпедансна спектроскопія інгібованих покриттів на сплаві Д16Т показала (рис. 2, а), що найвищі значення модуля імпеданса спостерігаються у покриття з сумішшю нехроматних пігментів. Як і припускали, використання інгібувальних пігментів в епоксидному ґрунтувальному покритті поодиноці не забезпечує високої ефективності антикорозійного захисту металу.

Після п'яти діб витримки дюралю з покриттями у слабкокислотному середовищі зразків захисна дія суміші пігментів зберігається на високому рівні і є співмірною з інгібуванням корозії хроматом (рис. 2, б). Це свідчить про істотний протикорозійний ефект від введення синергічної композиції цинку фосфату та кальцієвмісного іонообмінного пігментів в епоксидне покриття на дюралюмінієвому сплаві та підтверджує можливість заміни токсичного стронцію хромату у ґрунтувальному шарі лакофарбового покриття на вищезгадану екологічно-безпечну пігментну композицію.

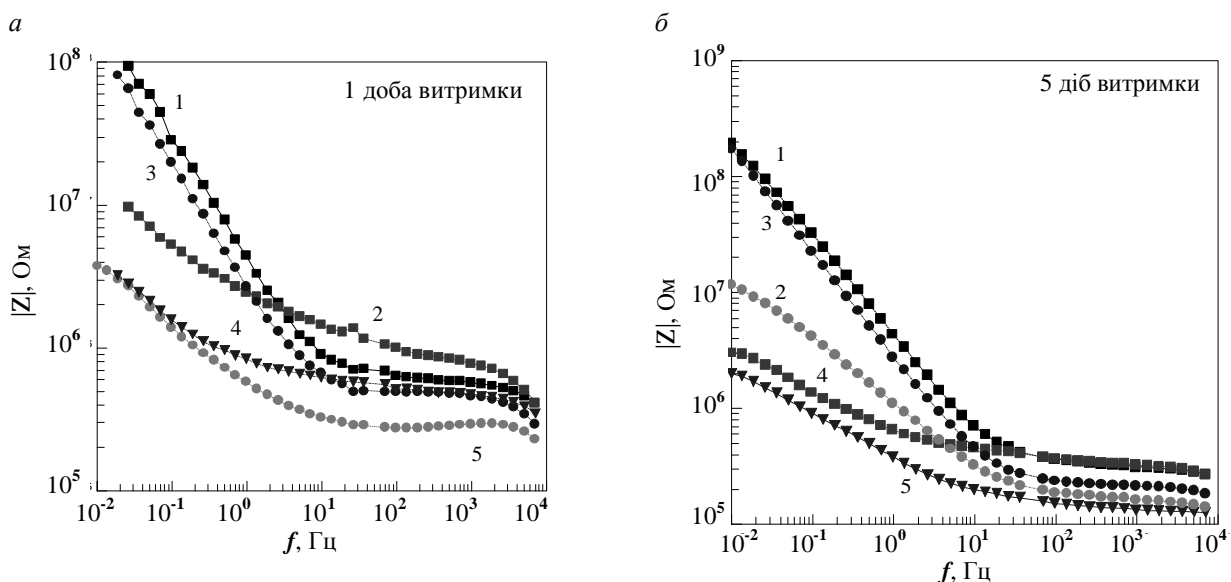


Рис. 2. Частотні залежності модуля імпедансу для сплаву Д16Т з пошкодженими епоксидними покриттями після витримки в корозивному середовищі. Покриття з вмістом:

1 – хроматного пігменту; 2 – кальцієвмісного іонообмінного пігменту; 3 – суміші фосфатного та іонообмінного пігментів; 4 – фосфатного пігменту; 5 – неінгібоване покриття

Еквівалентне коло $R_e(Q_{dl}R_{ct})$ було використане для наближення експериментальних даних і розрахунку електрохімічних параметрів зразків алюмінієвого сплаву з покриттями, витриманими в агресивному середовищі. У цьому випадку: R_e – опір розчину; Q_{dl} – елемент сталої фази, який належать до частотно залежних електрохімічних та дифузійних процесів, що відбуваються у подвійному шарі на металі, та R_{ct} – опір переносу заряду металу. Використання цього спрощеного еквівалентного кола у цьому випадку є можливим, оскільки досліджувані епоксидні покриття на дюралюмінієвому сплаві містили наскрізні отвори-дефекти. Тим самим створювалися умови для перебігу локальної корозії у місці дефекту. Дефекти були зроблені, щоб відтворити ситуацію, коли покриття на дюралюмінієвому сплаві втрачає свої бар’єрні властивості, а середовище по мікро- та макродефектах у полімерному шарі проникає до субстрату, призводячи до підплівкової корозії.

Кінетичні залежності розрахованих параметрів R_{ct} , T (провідність елемента сталої фази Q_{dl}) та P (показник степеня елемента сталої фази Q_{dl}) зображені на рис. 3, а, б та 4 відповідно.

Опір переносу заряду (рис. 3, а) в епоксидних покриттях із “штучним” дефектом є найвищим у покритті, що містить суміш нетоксичних пігментів. Він знаходиться на рівні $5 \cdot 10^8 \dots 1 \cdot 10^9$ Ом. Хроматний пігмент також забезпечує високий опір переносу заряду для алюмінієвого сплаву з епоксидним покриттям. Використані поодиночі в покритті фосфатний та кальцієвмісний іонообмінні пігменти фактично мало впливають на опір переносу заряду металу. Отримані експериментальні значення є ще одним підтвердженням ефективності й доцільності використання синергічної композиції цинку фосфату та кальцієвмісного іонообмінного пігментів у ґрунтувальних лакофарбових покриттях на дюралюмінієвих сплавах замість токсичних хроматів.

Провідність T елемента сталої фази Q_{dl} протягом випробувань найнижча у покриттях з хроматним пігментом та композицією на основі фосфату цинку та кальцієвмісного пігмента (рис. 3, б). Значення T для них знаходиться в межах $4,0 \cdot 10^{-7} \dots 7,0 \cdot 10^{-7}$ 1/Ом. Провідність найвища в покритті з фосфатним пігментом. Зразок з дюралевого сплаву захищений епоксидним покриттям з кальцієвмісним пігментом має проміжні значення провідності. У зразка сплаву з неінгібованим покриттям провідність на початку випробувань є високою, досягаючи рівня $1,0 \cdot 10^6$ 1/Ом. Далі вона поступово знижується, що може бути зумовлено утворенням продуктів корозії у просвердленому дефекті та перекриванням електрохімічно активної поверхні на дні дефекту. Параметр T знаходиться в прямо пропорційній залежності від площі поверхні металу, яка контактує з середовищем і активно кородує. На основі цих даних можна заключити, що хроматвмісне покриття та покриття з композицією нехроматних пігментів мають найвищі захисні характеристики в середовищах, подібних до кислого дощового розчину. Відповідно фосфатний та кальцієвмісний пігмент за поєднання в одній інгібувальній композиції проявляють ефект синергізму, забезпечуючи епоксидному покриттю підвищені захисні властивості.

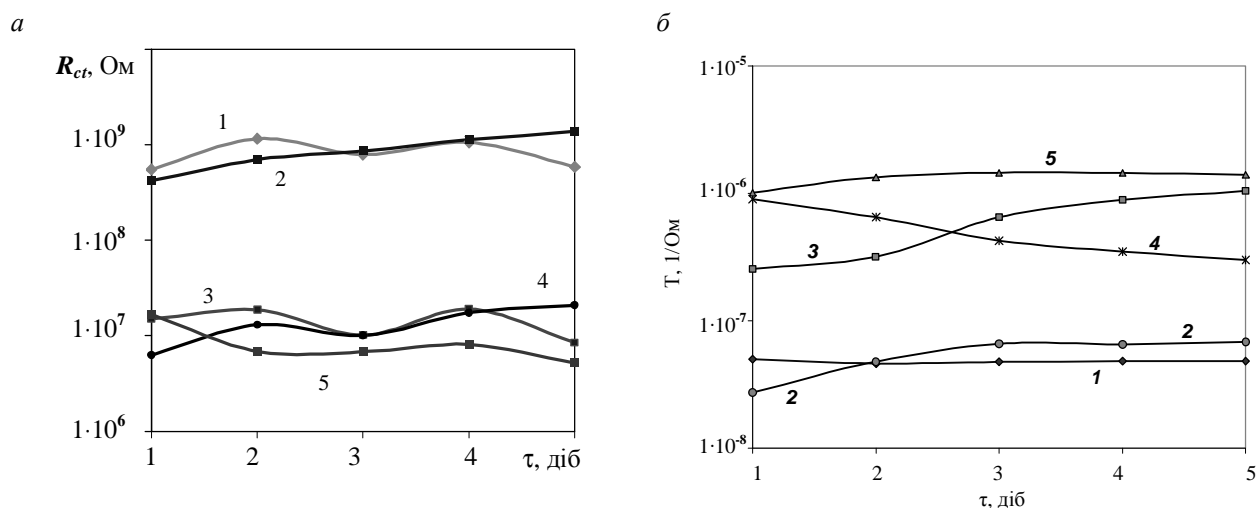


Рис. 3. Часові залежності опору переносу заряду (а) та провідності (б) алюмінієвого сплаву з інгібованими епоксидними покриттями у слабкислому дощовому розчині. Покриття з вмістом: 1 – хроматного пігменту; 2 – суміші фосфатного та іонообмінного пігментів; 3 – кальцієвмісного іонообмінного пігменту; 4 – неінгібоване покриття; 5 – фосфатного пігменту

Показник степеня P елемента сталюї фази Q_{dl} характеризує дисперсію ємності електрода в електролітичному розчині. Цю частотно залежну дисперсію можуть викликати шороховатість поверхні, локальні відхилення в товщині покриття, дифузійні обмеження електрохімічних реакцій [6, 7]. Кернер і Пайкоссі [8] зараховують дисперсію ємності на полікристалічному твердому тілі до гетерогенності поверхні в атомному масштабі. Часові залежності P для досліджуваних покриттів свідчать про значний вплив на процеси корозії дифузійних обмежень (рис. 4). Для неінгібованого епоксидного покриття та покриттів з фосфатним і кальцієвмісним пігментами цей вплив проявляється вже після доби витримки в середовищі. Тут значення P знаходяться в межах 0,43...0,58, що характерно для корозії металу зі значними дифузійними обмеженнями. Для покриттів з хроматним пігментом та композицією суміші пігментів значення показника P елемента сталюї фази Q_{dl} знаходяться в діапазоні 0,86...0,92.

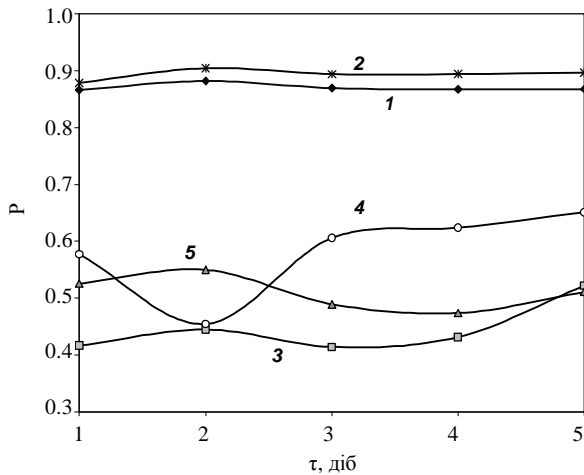


Рис. 4. Часові залежності показника степеня алюмінієвого сплаву з інгібованими епоксидними покриттями в слабкислому дощовому розчині. Покриття з вмістом: 1 – хроматного пігменту; 2 – суміші фосфатного та іонообмінного пігментів; 3 – кальцієвмісного іонообмінного пігменту; 4 – неінгібоване покриття; 5 – фосфатного пігменту

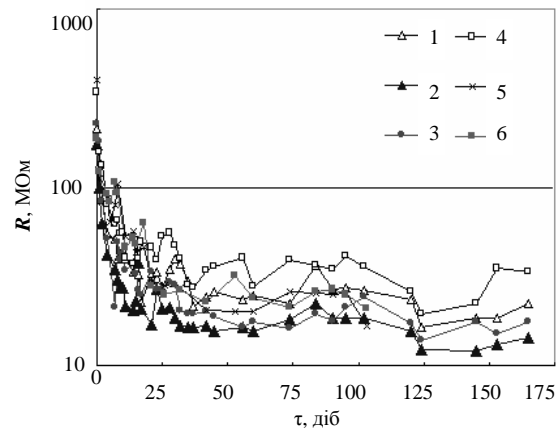


Рис. 5. Залежність імпедансу за частоти струму 0,2 кГц алюмінієвого сплаву Д16-Т з непошкодженими епоксидними покриттями від часу витримки в кислому дощовому розчині. Покриття з вмістом: 1 – неінгібоване, наповнене титану діоксидом; 2 – суміші фосфатного та кальцієвмісного пігментів за масового співвідношення 2/1; 3 – суміші фосфатного та кальцієвмісного пігментів за масового співвідношення 1/1; 4 – кальцієвмісного іонообмінного пігменту; 5 – фосфатного пігменту; 6 – хроматного пігменту

Вплив інгібувальних пігментів на бар'єрні властивості епоксидного покриття в середовищі. Імпедансні випробування у слабкислому дощовому середовищі пластин алюмінієвого сплаву з непошкодженими інгібованими покриттями протягом 175 діб показали, що протягом перших 25 діб витримки для усіх зразків характерне поступове зниження опору змінному струмові від 100 до близько 20 МОм (рис. 5). Ця зміна опору пояснюється проникненням молекул води в масу епоксидного полімеру та його набуханням. Однак далі опір покриттів був стабільним і знаходився на досягнутому рівні. Різкого зниження опору протягом усього періоду експлуатації не спостерігалось, що свідчить про високі захисні властивості інгібованих епоксидних покриттів, а також про відсутність негативного впливу інгібувальних пігментів та їх сумішей на бар'єрні властивості. Часові залежності ємності зразків алюмінієвого сплаву з інгібованими покриттями корелюють з даними опору.

Висновки За допомогою прискорених методів корозійно-електрохімічних досліджень вивчено захисні властивості інгібованих епоксидних покриттів з наскрізними дефектами на алюмінієвому сплаві в середовищі слабкислого дощового розчину. Встановлено, що опір переносу

заряду є найвищим для зразка сплаву з епоксидним покриттям, яке включає композицію модифікованого фосфатного та кальцієвмісного нетоксичних пігментів. Додавання вказаних інгібіторів не погіршує бар'єрні властивості непошкодженого епоксидного покриття. Запропонована інгібувальна композиція може бути перспективною заміною стронцію хромату в антикорозійних ґрунтувальних покриттях на алюмінієвих сплавах.

1. Z. Szklarska-Smialowska. *Pitting corrosion of aluminium*. *Corrosion Science*, 41 (1999) 1743–1753. 2. J. R. Scully, T. O. Knight, R. G. Buchheit, D. E. Peebles. *Electrochemical Characteristics of Al_2Cu , Al_3Ta , and Al_3Zr Intermetallic Phases and Their Relevancy to the Localized Corrosion of Al Alloys* *Corrosion Science*, 35 (1993) 185–194. 3. R. L. Cook, Jr. and S. R. Taylor. *Pigment-Derived Inhibitors for Aluminum Alloy 2024-T3*. *Corrosion*, 56 (2000) 321–333. 4. R. L. Cook, Jr. and S. R. Taylor. *Pigment-Derived Inhibitors for Aluminum Alloy 2024-T3*. *Corrosion*, 56 (2000) 321–333. 5. *Acid rain. A review of the phenomenon in EEC and Europe. A report prepared for the Commission of the European Communities. Brussels and Luxemburg, 1983.* 6. R. Levie R. *The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements*, *Electrochimica Acta*. 10 (1965) 113–130. 7. R. D. Armstrong, R. A. Burnham. *The effect of roughness on the impedance of the interface between a solid electrolyte and a blocking electrode*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 72 (1976). – P. 257–266. 8. Z. Kerner, T. Pajkosy. *Impedance of rough capacitive electrodes: the role of surface disorder*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1998. – P. 139–142.

УДК 678.746.222:532.695:746.523

А.В. Ганчо, В.В. Кочубей, О.П. Михайлова
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ЗАКОНОМІРНОСТІ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДУ ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН-СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ

© Ганчо А.В., Кочубей В.В., Михайлова О.П., 2011

Проведено дослідження термоокисної деструкції полімер-силікатних матеріалів, одержаних внаслідок сумісного золь-гель-переходу натрієвого рідкого скла та полівінілпіролідону, а також за допомогою суміщення у твердому стані полівінілпіролідону та осадженого рідкого скла. Встановлено, що інтенсивна втрата маси зразків внаслідок термоокисної деструкції спостерігається в області температур 210–600 °С.

Ключові слова: полівінілпіролідон-силікатний матеріал, термоокисна деструкція, золь-гель-перехід

Thermooxidative destruction of polymer-silicate materials are studied. Such materials was synthesized using a compatible sol-gel transition of sodium water glass and polyvinylpyrrolidone and using the combination in the solid state polyvinylpyrrolidone and precipitated liquid glass. Found that intensive weight loss of samples due to thermooxidative destruction observed in the temperature 210-600 °C.

Key words: polyvinylpyrrolidone-silicate material, thermooxidative destruction, sol-gel transition.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями. Полімер-силікатні матеріали традиційно привертають велику увагу дослідників у зв'язку з широким спектром їх використання. Тому створення таких матеріалів за допомогою поєднання властивостей полімерної та неорганічної складової є актуальним завданням.