

сумішею поліамід-полівінілпіролідон / В.С. Левицький, А.Б. Тарнавський, О.В. Суберляк // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2004. – № 497. – С. 141–143. 8. Поліамід-6. Зміна температурних та технологічних властивостей під впливом полівінілпіролідону / О.В. Суберляк А.Б. Тарнавський, В.С. Левицький, А. Гнатівський // Хімічна промисловість України. – 2005. – № 5. – С. 39–43. 9. Баран Н.М. Формування та властивості гідрофільних мембран на основі сумішей ПА-6/ПВП / Н.М. Баран, Ю.Я. Мельник, О.В. Суберляк // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". Львів. – 2005. – № 529. – С. 246–250. 10. Баран Н.М. Вплив умов термообробки на властивості мембран на основі сумішей ПА-6 – ПВП / Н.М. Баран, Ю.Я. Мельник, О.В. Суберляк // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2007. – № 590. – С. 363–367. 11. Suberlyak O.V. Formation of membranes from aliphatic polyamide-polyvinylpyrrolidone blends / O.V. Suberlyak, Yu.Ya. Mel'nik, N.M. Baran // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2009. – V. 82, № 10. – P. 1898–1901.

УДК 620.197

Т.В. Гуменецький, І.М. Зінь, Л.М. Білий  
Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

## ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ АЛКІДНОГО ПОКРИТТЯ, ІНГІБОВАНОГО КОМПОЗИЦІЄЮ НА ОСНОВІ ФОСФАТУ ТА КАРБОНАТВМІСНОГО НАПОВНЮВАЧА

О Гуменецький Т.В., Зінь І.М., Білий Л.М., 2012

Встановлено значне інгібування підплівкової корозії сталі біля наскрізного дефекту в алкідному покритті, наповненому сумішшю фосфату цинку та порошку мармуру. Наповнення алкідного ґрунту вказаною сумішшю є перспективним з погляду одержання високоефективних лакофарбових покриттів для захисту сталевих металоконструкцій від атмосферної корозії.

**Ключові слова:** інгібоване алкідне покриття, адгезія, корозійна стійкість.

It was revealed a strong steel corrosion inhibition in the vicinity of through defect in alkyd coating by composition of zinc phosphate and marble powder. The effect consists in increase of steel charge transfer resistance and double layer capacitance reduction. The phosphate/marble blend is promising for reducing of under film corrosion and improving of coating adhesion stability on pipeline steel.

**Key words:** inhibited alkyd coating, adhesion stability, corrosion resistance.

### Вступ

У лакофарбові композиції для атмосферостійких покриттів на металах додають інгібувальні пігменти, які сповільнюють катодну чи анодну реакції електрохімічної корозії або, певною мірою, обидві одночасно [1]. Такі пігменти повільно розчиняються в місцях дефектів покриття з виділенням протикорозійних іонів у розчин із подальшим формуванням адсорбційної неорганічної плівки на металі або створюють умови для локального пасивування кородуючої поверхні. Серед переваг інгібувальних пігментів на основі фосфатів, окрім екологічної безпечності і хорошої сумісності з алкідними та іншими лакофарбовими матеріалами, відзначимо їх невисоку вартість. Після проникнення середовища крізь дефекти лакофарбового покриття до металевої основи фосфатний інгібувальний пігмент повільно гідролізується і, взаємодіючи з іонами металу в корозивному розчині, зумовлює утворення на анодних ділянках металу стійких фосфатних плівок, а

на катодних – осадження малорозчинних гідроксидів. Однак інгібувальна ефективність фосфатних пігментів інколи недостатня, щоб захистити маловуглецеву сталь від підплівкової корозії. Тому доцільно розглянути можливість підсилення захисної дії фосфатного пігменту поєднанням його в ґрунтувальній композиції з іншим активним протикорозійним компонентом. За даними Календової [2], перспективним є поєднання в одному ґрунті фосфатного пігменту та кальциту, які синергічно взаємодіють. Проведені мікрорентгеноспектральні дослідження показали, що мрамур Новоселицького родовища на 95 ваг. % складається з кальциту (див. таблицю).

### Мета роботи

Дослідження захисних властивостей алкідного покриття на вуглецевій сталі, модифікованого сумішшю фосфатного пігменту та порошку мрамору, одержаного подрібненням відходів каменеобробного виробництва.

### Результати мікрорентгенівського аналізу мрамору Новоселицького родовища

Елемент	Вагові %	Атомні %
C K	20,20	29,29
O K	54,86	59,73
Na K	0,22	0,16
Al K	0,19	0,12
Si K	0,64	0,40
K K	0,20	0,09
Ca K	22,98	9,99
Fe K	0,70	0,22
Сума	100,00	100,00

### Експериментальна частина

Як протикорозійний пігмент вибрано фосфат цинку, модифікований 1 мас. % молібдату цинку, що поставляють під торговою маркою Astirox 106. Як наповнювач-синергіст використовували відходи переробки мрамору з Новоселицького родовища на Закарпатті, отримані з Львівського каменеобробного заводу. Відходи подрібнювали до стану порошку з розмірами крупинок 5–10 мкм за допомогою планетарного кульового млина РМ-100 німецької фірми „Retsch”.

Інгібовані покриття одержували на основі алкідного лаку ПФ-170, який є розчином модифікованої пентафталевої смоли в органічному розчиннику. Покриття на основі цього лаку застосовують для захисту металоконструкцій від атмосферної корозії. Підкладкою для нанесення покриттів слугували пластини маловуглецевої сталі 09Г2С (50×150×2 мм), які очищували піскоструменевим методом, знежирювали розчинником і фарбували за допомогою пневматичного розпилювача. Покриття наносили у два шари. Перший ґрунтувальний шар містив 6 об. % фосфату цинку, порошку мрамору або їх суміші за різних співвідношень. Наповнені фосфатом та порошком мрамору ґрунтувальні алкідні композиції перетирали у кульовому млині протягом 24 год. Товщину шару ґрунту на зразках витримували у межах 50...70 мкм. Після підсихання ґрунту до відлипання І стадії за ДСТУ 4219 : 2003 на нього наносили шар алкідного лаку завтовшки 50–70 мкм. Зразки витримували не менше ніж 7 діб за кімнатної температури до повної полімеризації покриттів.

Корозійним середовищем слугував синтетичний слабкокислий розчин (3,18 мг/л сульфатної кислоти + 4,62 мг/л сульфату амонію + 3,20 мг/л сульфату натрію + 1,58 мг/л нітратної кислоти + 2,13 мг/л нітрату натрію + 8,48 мг/л хлориду натрію) з рН ~ 4,5; який імітує дощові опади у промислових районах країни.

Для мікрорентгеноспектрального аналізу порошку мрамору використовували сканівний електронний мікроскоп ZEISS EVO 40XVP з енергодисперсійним спектрометром INCA Energy 350 (Oxford Instruments). Збудження рентгенівського випромінювання добивались опроміненням зразків пучком електронів з енергією 15 кеВ.

Захисні властивості інгібованих алкідних покриттів на сталі вивчали методом електрохімічної імпедансної спектроскопії (ЕІС). Цей метод дає змогу [3, 4]: одержувати залежності параметрів імпедансу системи метал – покриття в широкому діапазоні частот змінного струму; здійснювати комп'ютерний аналіз імпедансних спектрів та моделювати корозійно-електрохімічну систему метал-покриття-електроліт.

Вимірювання здійснювали, використовуючи триелектродну комірку, приклеєну до зразка з покриттям, яка складалася з каломельного електрода порівняння, платинового допоміжного та робочого електрода – досліджуваного зразка. Імпедансні вимірювання проводили за потенціалу відкритого кола, використовуючи потенціостат-аналізатор частотного відгуку Gill AC. Робоча площа зразків становила  $2,0 \text{ см}^2$ . В покриттях попередньо просвердлили наскрізні дефекти  $\varnothing 1 \text{ мм}$  для виявлення інгібувального ефекту від введених інгібіторів. Дослідження проводили в діапазоні частот змінного струму від  $10 \text{ кГц}$  до  $10 \text{ МГц}$  з амплітудою накладеного сигналу  $20 \text{ мВ}$ . Імпедансні спектри опрацьовували за допомогою програми ZView 2 (Scribner Associates).

Ізоляційні властивості бездефектних покриттів досліджували методом, оснований на вимірюванні ємності та опору захисного полімерного покриття на металі під час його витримки у корозійному середовищі. Частотні та кінетичні залежності цих параметрів імпедансу захищеного металу визначаються інтенсивністю дифузії у полімерний шар корозійноактивних іонів і молекул води, вимиванням розчинних компонентів та підплівковою корозією. Вимірювання виконували за кімнатної температури. Частота прикладеного змінного струму становила  $0,1$  та  $1 \text{ кГц}$ . Використовували автоматичний міст змінного струму P-5083 та платиновий протиелектрод. Площа робочої поверхні зразків становила  $7 \text{ см}^2$ .

### Результати досліджень та їх обговорення

Встановлено (рис. 1), що опір електроліту (за частоти струму  $1000 \text{ кГц}$ ) у корозійних комірках з неінгібованим та інгібованими покриттями різниться незначно. Однак він дещо нижчий у разі контакту корозійного розчину з інгібованими алкідними покриттями, що може свідчити про перехід в середовище незначної кількості іонів, які входять до складу фосфату цинку та мармуру. Зі зменшенням частоти прикладеного струму модуль імпедансу захищених зразків зростає, причому найменше для неінгібованого покриття. Наступними за величиною модуля імпедансу є зразки покриттів з  $6 \text{ об. \%}$  фосфату цинку та  $6 \text{ об. \%}$  порошку мармуру. Найвищі значення імпедансу спостерігаються для сталі з покриттям, що містить  $6 \text{ об. \%}$  суміші фосфату цинку та порошку мармуру за співвідношення  $1/1$ . У такому разі модуль імпедансу зразків покриття в  $3\text{--}5$  разів перевищує значення  $|Z|$ , одержане для фосфатвмісного покриття. Враховуючи, що за більшої антикорозійної ефективності покриття з сумішшю інгібіторів вміст  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  у ньому становить лише  $50 \text{ \%}$  від звичайного вмісту цього пігменту, можна зробити висновок про синергізм взаємодії пари фосфат цинку – порошок мармуру.

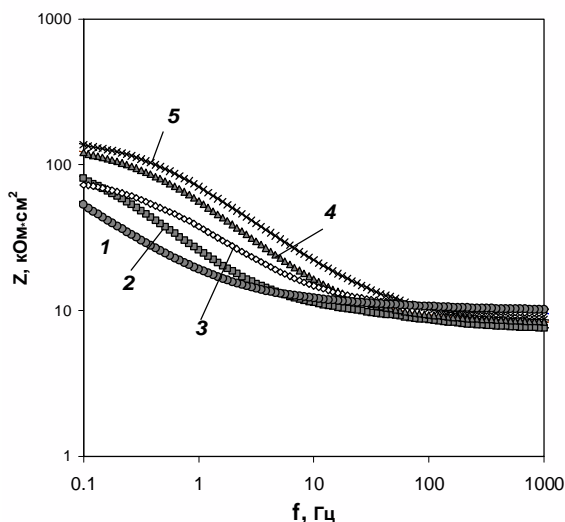


Рис. 1. Спектральні імпедансні діаграми Бодє для маловуглецевої сталі з пошкодженими алкідними покриттями після 48 год витримування в слабкокислому середовищі:

- 1 – покриття неінгібоване; із додаванням:
- 2 –  $6 \text{ об. \%}$  порошку мармуру;
- 3 –  $6 \text{ об. \%}$  фосфату цинку; 4 –  $4 \text{ об. \%}$  порошку мармуру +  $2 \text{ об. \%}$  фосфату цинку;
- 5 –  $3 \text{ об. \%}$  порошку мармуру +  $3 \text{ об. \%}$  фосфату цинку

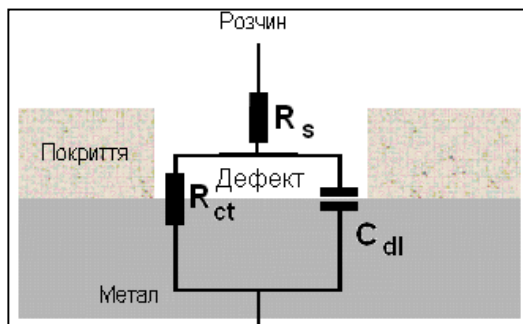


Рис. 2. Еквівалентне електричне коло, яке моделює корозію маловуглецевої сталі з пошкодженими алкідними покриттями:  $R_s$  – опір електроліту;  $R_{ct}$  – опір перенесення заряду металу;  $C_{dl}$  – ємність подвійного електричного шару на металі в місці дефекту

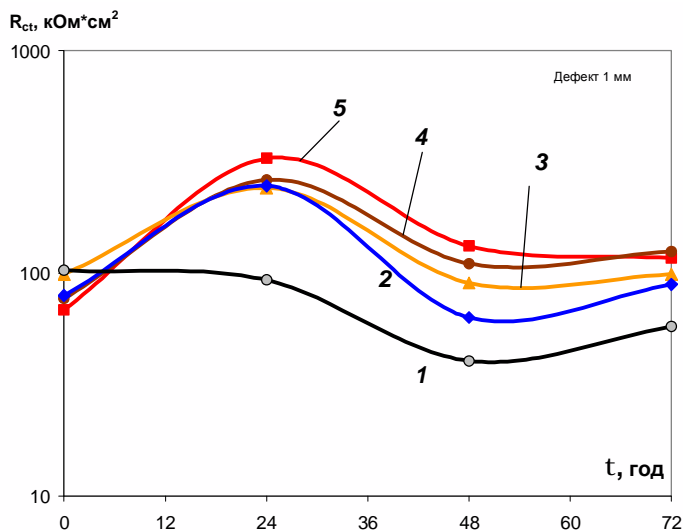


Рис. 3. Часові залежності опору перенесення заряду маловуглецевої сталі з пошкодженими алкідними покриттями в синтетичному кислому дощі:

- 1 – покриття неінгібоване; із доданням: 2 – 6 об. % порошку мармуру;  
 3 – 6 об. % фосфату цинку; 4 – 4 об. % порошку мармуру + 2 об. % фосфату цинку;  
 5 – 3 об. % порошку мармуру + 3 об. % фосфату цинку

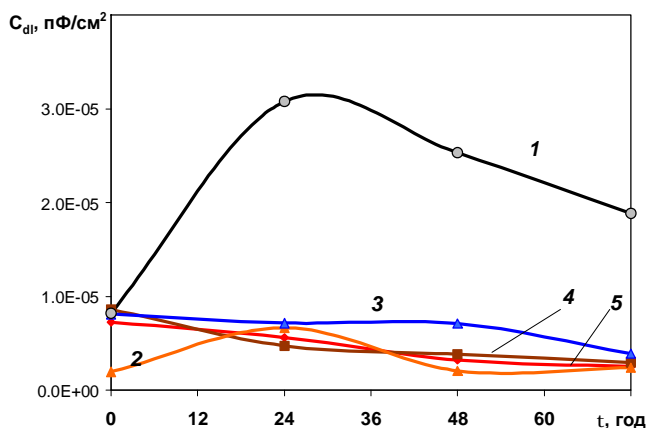


Рис. 4. Часові залежності ємності подвійного шару маловуглецевої сталі з пошкодженими алкідними покриттями у синтетичному кислому дощі: 1 – покриття неінгібоване; із доданням: 2 – 6 об. % порошку мармуру; 3 – 6 об. % фосфату цинку; 4 – 4 об. % порошку мармуру + 2 об. % фосфату цинку; 5 – 3 об. % порошку мармуру + 3 об. % фосфату цинку

Для моделювання імпедансних спектрів сталі з алкідними покриттями використовували еквівалентне електричне коло, зображене на рис. 2. Встановлено (рис. 3), що протягом випробувань опір перенесення заряду немодифікованого алкідного покриття є найнижчим і приблизно дорівнює

50–80 кОм·см<sup>2</sup>. Додавання в покриття порошку мармуру та фосфату цинку істотно збільшує опір перенесення заряду захищеного металу (рис. 3). Найбільше він зростає у покриття, що містило 6 об. % суміші фосфату цинку та порошку мармуру, взятих за співвідношення 1/1.

Ємність подвійного шару сталевих зразків з пошкодженими алкідними покриттями, які не містять інгібіторних добавок, є найвищою, зростає протягом 24 год витримування у слабкокислому дощовому середовищі з  $9,0 \cdot 10^4$  пФ/см<sup>2</sup> до  $3,0 \cdot 10^5$  пФ/см<sup>2</sup> (рис. 4). Це свідчить про розширення площі підплівкової корозії сталі. Пізніше ця ємність дещо зменшується внаслідок утворення в районі дефекту скупчень гідроксиду заліза та блокування ними електрохімічно активної поверхні металу. Додавання до складу покриття 6 об. % інгібувальних пігментів зменшує ємність  $C_{dl}$  зразків з покриттями в 3–6 разів. Найбільше впливає на її зменшення застосування у покритті композиції цинкфосфатного пігменту та дрібнодисперсного мармуру (криві 4 і 5). У цьому випадку ємність подвійного шару – на рівні  $5,0 \cdot 10^4$  –  $8,0 \cdot 10^4$  пФ/см<sup>2</sup> і в процесі випробувань практично не змінюється. Така поведінка ємності  $C_{dl}$  може вказувати на певну пасивацію поверхні металу в районі наскрізного дефекту. Отже, наповнення алкідного покриття композицією фосфату цинку з порошком мармуру є перспективним з погляду підвищення його захисних властивостей та зменшення схильності сталевому субстрату до підплівкової корозії.

Введення інгібіторів через їх надто високу розчинність може мати і зворотний ефект, який проявляється у погіршенні ізоляційних властивостей, пухирінні та відшаруванні полімерного покриття. Подібне явище спостерігатиметься також, коли вміст мінеральних інгібіторів перевищує критичну об'ємну концентрацію. Тому, щоб виявити, чи не впливає введення композиції інгібіторів за загальної концентрації 6 об. % на бар'єрні властивості алкідних покриттів, досліджували їх активний опір та ємність під час витримки у слабкокислому середовищі (рис. 5 і 6).

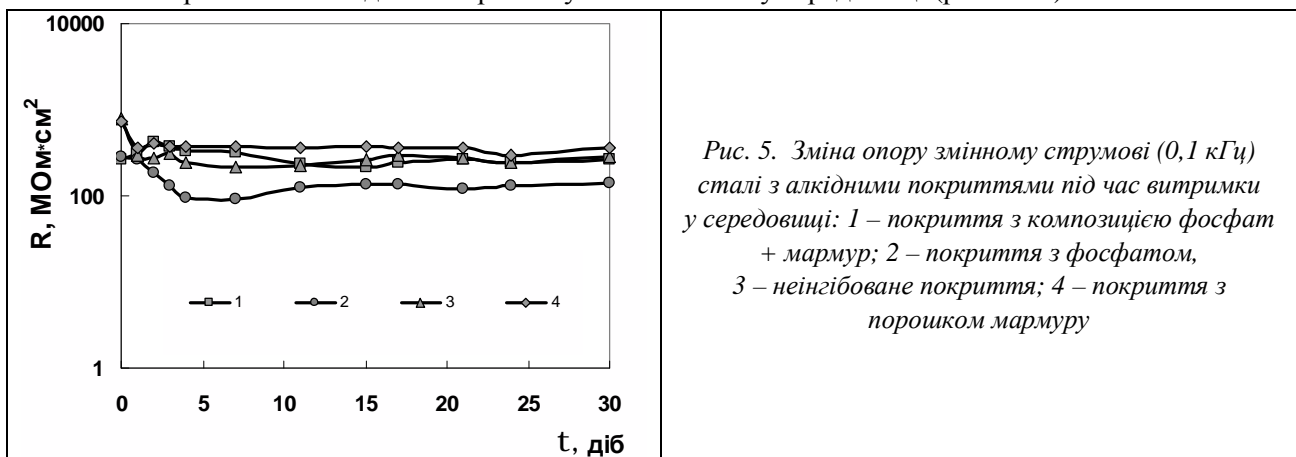


Рис. 5. Зміна опору змінному струмові (0,1 кГц) сталі з алкідними покриттями під час витримки у середовищі: 1 – покриття з композицією фосфат + мармур; 2 – покриття з фосфатом, 3 – неінгібоване покриття; 4 – покриття з порошком мармуру

Встановлено, що введення цинкфосфатного пігменту незначно зменшує активний електричний опір алкідного покриття на сталі порівняно з неінгібованим покриттям (рис. 5). Значення опору в такому разі на рівні 120 МОм·см<sup>2</sup>. Додавання порошку мармуру за концентрації 6 об.% підвищує опір алкідного покриття до приблизно 300 МОм·см<sup>2</sup>, ймовірно, через меншу розчинність мармурового наповнювача. Покриття неінгібоване та з сумішшю пігментів за опором займає проміжне положення між покриттями з фосфатом цинку та порошком мармуру. Незважаючи на відмінності у абсолютній величині опору, ця характеристика є стабільною протягом випробувань для всіх варіантів покриттів, що свідчить про відсутність підплівкової корозії субстрату. Відмінність у значеннях опору покриттів може бути зумовлена відмінністю у значеннях питомих діелектричних характеристик їх мінеральних складових. Часові залежності ємності алкідних покриттів за частоти 1 кГц обернено пропорційно корелюють із залежностями їх активного опору. Ємність покриттів, модифікованих фосфатом цинку, незначно перевищує значення 110 пФ/см<sup>2</sup>, а ємність покриття, наповненого лише порошком мармуру, – на рівні 50 пФ/см<sup>2</sup>. Значення ємності покриттів неінгібованого та з сумішшю фосфат/мармур займають проміжні положення приблизно на рівні 60–80 пФ/см<sup>2</sup>. Протягом випробувань ємність алкідних покриттів є порівняно стабільною і лежить у допустимих з погляду збереження захисних властивостей межах. Вона не перевищує

значення у  $1000 \text{ пФ/см}^2$ , що пропонує Розенфельд [1] як граничний критерій для оцінки захисних властивостей лакофарбових покриттів.

### Висновок

За присутності композиції інгібіторів на основі фосфату цинку та порошку мармуру спостерігається істотне гальмування корозії на сталі в районі наскрізного дефекту алкідного покриття, що проявляється у збільшенні опору перенесення заряду та зменшенні ємності подвійного шару. Наповнення алкідного ґрунту вказаною сумішшю перспективне з погляду одержання вискоелективних лакофарбових покриттів для захисту сталевих металоконструкцій від атмосферної корозії.

1. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И. *Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями.* – М.: Химия, 1987. – 224 с. 2. Kalendova A. *Comparison of the efficiencies of anticorrosive pigments based on phosphate // Pigment&Resin Technology.* 2002. –31, № 6. – P. 381–388. 3. Walter G.W. *A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals // Corrosion Science.* 1986. – 26, № 9. – P. 681–703. 4. Taylor S.R. *Assessing the moisture barrier properties of polymeric coatings using electrical and electrochemical methods // IEEE Transactions on Electrical Insulation.* 1989. –24, № 5. – P. 787–806.

УДК 54.678.5

А.Ю. Острогруд, Ф.Г. Фабуляк

Національний авіаційний університет, м. Київ

## МОДИФІКАЦІЯ СІТЧАСТОГО ПОЛІІЗОПРЕНУ ПОЛІАКРИЛАМІДОМ

© Острогруд А.Ю., Фабуляк Ф.Г., 2012

Діелектричні дослідження модифікації поліізопрену поліакриламідом у діапазоні частот 1-100 кГц показали збільшення або зменшення молекулярної рухливості груп атомів і міжвузлових сегментів сітчастого поліізопрену через зміщення наявних процесів релаксації у бік високих чи низьких частот за різного вмісту поліакриламідом. Установлено, що поліакриламід впроваджується в міжмолекулярний простір поліізопрену, одночасно створюючи вільний простір між його макромолекулами. Це призводить до збільшення їх гнучкості та взаємодії амідних груп поліакриламідом із  $\pi$ -зв'язками поліізопрену з можливим частковим збільшенням жорсткості.

**Ключові слова:** поліізопрен, поліакриламід, модифікація, діелектричні втрати.

Concluded dielectric researches of modification on the polydispersity by polyacrylamid in the ranges of frequencies of 1-100 kGc rotined existence of increase of molecular mobility of groups of atoms and between key segments of the reticulated polydispersity from displacements of present process of relaxation toward high or low frequencies at different maintenance of polyacrylamid. It is set that polyacrylamid is inculcated in between key space of polydispersity and this simultaneously forms free space between it macromols, that results in the increase of their flexibility of co-operation of amide group of polyacrylamid with  $\pi$ -bonds with the possible partial increase of hardness.

**Key words:** polyisoprene, polyacrylamide, modification, dielectric losses.

### Вступ

У науці про полімери останніми роками однією з найважливіших стає проблема створення нових полімерних композитів. Це матеріали на основі полімерів і наповнювачів органічної і