

УДК 541.6:620.193.4

Устойчивость эпоксидно-кремнеземных композитов к действию агрессивных сред и антикоррозионные свойства покрытий на их основе

Р.И. Лыга, Д.В. Гуртовой, В.М. Михальчук, Е.Ю. Бондаренко, В.В. Моренко

Донецкий национальный университет
24, ул. Университетская, Донецк, 83001, Украина

Золь-гель методом синтезированы эпоксидно-кремнеземные полимеры аминного отверждения на основе смолы EPONEX 1510 и тетраэтоксисилана. Установлено, что введение кремнеземных частиц в эпоксидную матрицу не снижает стойкость полимерной системы к воздействию неорганических кислот и воды. В щелочных растворах достаточно высокой химической стойкостью характеризуются композиты с содержанием наполнителя до 1,5 % мас. Потенциодинамическим методом изучены антикоррозионные свойства эпоксидно-кремнеземных покрытий на поверхности алюминиевого сплава Д16: эффективность антикоррозионной защиты субстрата доотвержденными композиционными покрытиями составила более 90 %.

Ключевые слова: эпоксидно-кремнеземные композиты, аминное отверждение, агрессивные среды, покрытия, антикоррозионные свойства.

Введение.

Перспективным направлением химии высокомолекулярных соединений является получение нанокмпозиционных материалов, для которых модификация структуры и свойств органической матрицы наблюдается при введении небольшого количества наполнителя. На сегодняшний день наиболее прогрессивным методом введения в полимеры наполнителей является золь-гель технология [1–5]. Современный золь-гель метод – это способ получения многокомпонентных систем высокой однородности и чистоты, который дает возможность контролировать размер наночастиц в процессе их синтеза [6, 7], способствует равномерному распределению частиц внутри полимерной матрицы и уменьшению количества дефектов полимерной сетки, возникающих при введении наполнителей.

В последнее время особое внимание уделяется исследованию нанокмпозитивов на основе эпоксидных соединений и алкоксидов металлов, которым присущи химическая стойкость, устойчивость к растяжению, гибкость, хорошие прочностные и адгезионные характеристики [8, 9]. Такие гибридные системы имеют высокие барьерные свойства, поэтому их часто используют в качестве покрытий для защиты поверхностей различной природы от воздействия агрессивных сред [2, 3, 10–12].

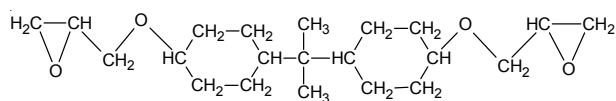
В качестве антикоррозионных покрытий для алюминиевых сплавов, применяемых в самолетостроении,

особый интерес представляют эпоксиаминные композиты с добавлением кремнеземного наполнителя [13, 14]. Использование аминов в качестве отвердителей для таких композитов обусловлено их способностью отверждать эпоксидные олигомеры при комнатных температурах без дополнительного нагревания после нанесения покрытия на субстрат [4]. Например, эффективность антикоррозионной защиты алюминиевого сплава АА 2024-Т3 гибридными покрытиями, полученными золь-гель методом и аминным отверждением, может превышать 90 % [13].

Целью данной работы было изучить влияние кремнеземного наполнителя, сформированного *in situ*, на устойчивость эпоксиаминных полимеров к воздействию воды, растворов минеральных кислот и щелочей, а также антикоррозионные свойства эпоксидно-кремнеземных покрытий на поверхности алюминиевого сплава Д16 электрохимическим методом.

Экспериментальная часть.

Эпоксиаминный полимер и полимерную составляющую композитов получали на основе олигомера — диглицидилового эфира дициклогексилпропана:



(EPONEX 1510, Э.Ч.= 20,04 %, $\rho = 1,14 \text{ г/см}^3$). Для отверждения эпоксидной смолы использовали аминный отвердитель – (полиоксипропилен)триамин:

Таблица 1. Влияние количества кремнеземного наполнителя на кислото-, щелоче- и водостойкость композитов на основе эпоксидной смолы EPONEX 1510 и Jeffamine T403*

$w(\text{SiO}_2)$, % мас.	10 % H_2SO_4		10 % HCl		5 % NaOH		10 % NaOH		H_2O	
	ΔM_{max} , %	$D \cdot 10^{10}$, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	ΔM_{max} , %	$D \cdot 10^{10}$, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	ΔM_{max} , %	$D \cdot 10^{10}$, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	ΔM_{max} , %	$D \cdot 10^{10}$, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	ΔM_{max} , %	$D \cdot 10^{10}$, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$
0	23,0	5,48	32,3	6,04	2,0	3,02	2,7	2,12	3,3	1,55
0,5	24,0	6,41	33,3	5,80	1,5	2,42	2,3	2,50	3,8	1,68
1,0	23,7	6,60	32,7	6,82	2,3	3,54	2,9	3,06	2,5	1,94
1,5	24,9	6,64	37,8	7,46	2,1	2,01	2,6	3,71	4,1	2,25
3,0	23,8	8,31	32,8	9,95	2,5	3,27	4,9	2,25	3,9	2,67
4,5	24,1	6,31	29,3	7,36	2,5	1,64	5,1	1,06	4,0	2,44
6,0	24,9	8,63	32,6	7,46	2,3	1,99	6,7	–	3,5	1,66

* M_{max} – максимальный прирост массы образцов в виде пленок при их экспозиции в агрессивных средах в течение 90 сут.; D – коэффициент диффузии химического реагента в образце.

соответствуют участку поляризационной кривой, для которого разность потенциалов между катодной и анодной частями составляет 50 мВ. Антикоррозионное сопротивление ($R_{\text{сог}}$) было рассчитано с использованием уравнения: $R_{\text{сог}} = 50 \text{ мВ} / (2 \cdot I_{\text{сог}})$.

Значения потенциалов питтинговой коррозии ($E_{\text{пит}}$) определяли, используя критерий, описанный в работе [5], исходя из которого питтинговая коррозия происходит в момент, когда анодная плотность тока образца достигает $3 \cdot 10^{-5} \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$. Эффективность антикоррозионной защиты (η , %) алюминиевого сплава полученными гибридными покрытиями была рассчитана по уравнению: $\eta = (1 - I_{\text{сог}} / I_{\text{сог}}^0) \cdot 100$ [8], где $I_{\text{сог}}$ и $I_{\text{сог}}^0$ – плотности тока коррозии электрода с полимерным покрытием и рабочего электрода без покрытия соответственно.

Электрохимическая оценка антикоррозионных свойств покрытий проведена при трех-четырёхкратном повторении потенциодинамических измерений.

Микроскопические исследования проводили с использованием микроскопов МБС-2 и BIOLAM ЛОМО, оснащенных цифровой видеокамерой.

Обсуждение результатов.

Изучение химической стойкости немодифицированного эпоксидного полимера и исследуемых композитов проводили, выдерживая образцы в виде пленок в течение 90 сут. в дистиллированной воде, а также в кислотных и щелочных средах. Установлено, что во всех исследуемых агрессивных средах как исходный эпоксидный полимер, так и композиты, достаточно быстро достигают максимальную степень набухания: в течение первых 5–7 сут. (табл. 1). При этом водостойкость эпоксидно-кремнеземных композитов, в которых концентрация кремнезема ($w(\text{SiO}_2)$) составляла от 0,5 до 6,0 % мас., соизмерима с водостойкостью исходного полимера. Использование кремнеземного наполнителя в указанном выше диапазоне концентраций также практически не повлияло на значения коэффициента диффузии растворов серной и соляной кислот в полимерных образцах. Но, как видно из табл. 1, максимальный прирост массы композитов в

кислой среде имеют значения на порядок выше по сравнению с образцами в других агрессивных средах, и коэффициент диффузии раствора несколько больше. Такое увеличение массы эпоксидного полимера и эпоксидно-кремнеземных композитов аминного отверждения в растворах неорганических кислот может быть объяснено тем, что продукты поликонденсации эпоксидных соединений с алифатическими полиаминами способны проявлять свойства слабоосновных анионитов вследствие наличия активных вторичных и третичных аминогрупп и четвертичного аммонийного основания [15].

Исследуемые эпоксиаминные полимеры и гибридные композиты показали высокую устойчивость к воздействию щелочных растворов (табл. 1). Установлено, что введение кремнеземного наполнителя в эпоксидную матрицу в изученном диапазоне концентраций практически не влияет на максимальную степень набухания полимера. При увеличении концентрации раствора гидроксида натрия до 10 % наблюдается аналогичная закономерность. Однако, при содержании наполнителя в образцах 3 % мас. и более, заметно увеличивается максимальная степень набухания, а при 6 % мас. кремнеземного наполнителя не достигается сорбционное равновесие даже по истечении 90 сут. Это может быть связано с тем, что в процессе набухания полимеров, содержащих такое количество наполнителя, возможен гидролитический распад силоксановых связей кремнеземной составляющей композитов под действием водного раствора щелочи, проявление которого можно заметить визуально по помутнению плёночного образца. При концентрациях наполнителя 3 % мас. и более композиты после выдержки в щелочных растворах теряют прозрачность и эффект помутнения усиливается с увеличением содержания SiO_2 -частиц.

Полученные данные свидетельствуют о том, что стойкость эпоксиаминного полимера на основе смолы EPONEX 1510 к воздействию неорганических кислот и воды при введении кремнеземных частиц в эпоксидную матрицу остается на уровне

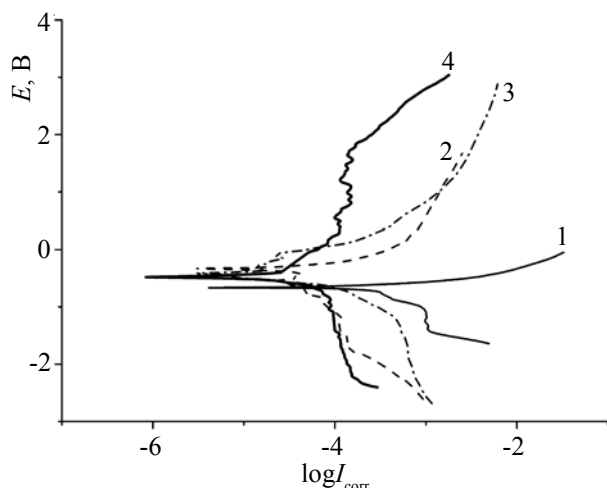


Рис. 1. Потенциодинамические кривые алюминиевого сплава Д16 (1), покрытого композиционным покрытием с содержанием кремнеземного наполнителя: 1,5 (4), 3,0 (3) и 4,5 % мас. (2). Образцы комнатного отверждения (2); доотвержденные в течение 1 ч (3 и 4)

немодифицированного полимера. В щелочных растворах достаточно высокой химической стойкостью характеризуются композиты с содержанием наполнителя до 1,5 % мас.

Стабильность массы образцов в течение длительного времени после установления равновесной степени набухания композитов в воде, растворах кислот, а также в щелочных растворах свидетельствует о том, что в агрессивных средах не происходит разрушение пространственной сетки эпоксидной составляющей композитов, поэтому покрытия на их основе могут проявлять защитные свойства, поскольку стойкость полимерных композитов к водным агрессивным средам является одним из факторов, определяющих

антикоррозионные свойства покрытий на их основе.

Антикоррозионные свойства тонких (10 мкм) органико-неорганических покрытий на поверхности алюминиевого сплава Д16 оценивали по данным потенциодинамических измерений. При этом формирование покрытий проводили как при комнатной температуре, так и при их доотверждении в течение 1 ч при температуре 120 °С.

Из поляризационных кривых, представленных на рис. 1, получены электрохимические характеристики покрытых алюминиевых пластин (табл. 2). Установлено, что изученные пленочные композиционные покрытия, отвержденные при комнатной температуре, несколько увеличивают значения потенциала коррозии (E_{corr}) и потенциала питтинговой коррозии субстрата (потенциалы коррозии и питтинговой коррозии принимают более положительные значения). Использование эпоксидно-кремнеземных покрытий повышает антикоррозионное сопротивление рабочего электрода от 0,25 до 1,25–2,08 кОм·см². В результате I_{corr}^0 уменьшается от $1,00 \cdot 10^{-4}$ до $1,20 \cdot 10^{-5}$ – $1,99 \cdot 10^{-5}$ А·см². Рассчитанная эффективность антикоррозионной защиты сплава Д16 композиционными покрытиями комнатного отверждения при содержании полисилоксановой составляющей от 0,5 до 3,0 % мас. составляет 82,2–88,0 %. Однако при концентрации наполнителя 4,5 % мас. и более наблюдается тенденция к снижению эффективности антикоррозионной защиты алюминиевой подложки. Это может быть связано с тем, что в подобных системах, содержащих эпоксидную и силоксановую сетчатые структуры, формирование одной сетки может ингибировать формирование другой [9]. Влиянием неорганической составляющей композиций на формирование пространственной эпоксидной сетки можно также объяснить наблюдающееся в процессе электрохимической

Таблица 2. Электрохимические характеристики покрытий на основе EPONEX 1510 и ТЭОС

$w(\text{SiO}_2)$, % мас.	E_{corr} , мВ	E_{pit} , мВ	R_{corr} , кОм·см ²	I_{corr} , А·см ²	η , %
непокрытый Д16*	-660	-650	0,25	$1,00 \cdot 10^{-4}$	-
отвержденные при комнатной температуре					
0,5	-661	-645	1,40	$1,78 \cdot 10^{-5}$	82,2
1,0	-666	-616	1,58	$1,58 \cdot 10^{-5}$	84,2
1,5	-688	-638	1,73	$1,45 \cdot 10^{-5}$	85,6
3,0	-659	-648	2,08	$1,20 \cdot 10^{-5}$	88,0
4,5	-645	-595	1,58	$1,59 \cdot 10^{-5}$	84,2
6,0	-660	-630	1,25	$1,99 \cdot 10^{-5}$	80,1
доотвержденные в течение 1 ч					
0,5	-605	-543	3,46	$7,22 \cdot 10^{-6}$	92,8
1,0	-509	-454	3,96	$6,31 \cdot 10^{-6}$	93,7
1,5	-615	-250	6,00	$4,17 \cdot 10^{-6}$	95,8
3,0	-568	-200	3,53	$7,07 \cdot 10^{-6}$	92,9
4,5	-542	-347	9,95	$2,51 \cdot 10^{-6}$	97,5
6,0	-655	-515	3,15	$7,94 \cdot 10^{-6}$	92,1

*образец выдерживали в растворе хлорида натрия в течение 30 мин.

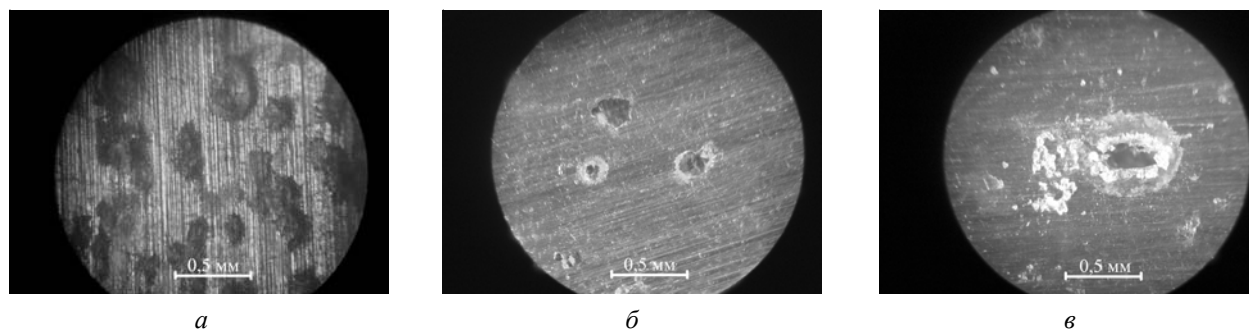


Рис. 2. Микрофотографии поверхности: алюминиевого сплава Д16 без покрытия (*а*); с эпоксидно-кремнеземным покрытием комнатного отверждения (*б*) и доотвержденным в течение 1 часа покрытием после электрохимических испытаний (*в*). Содержание наполнителя составляло 1 (*б*) и 3 % мас. (*в*)

коррозии растрескивание и отслаивание покрытий, полученных без дополнительной термообработки (рис. 2*б*).

С целью достижения предельной степени полимеризации и повышения плотности сшивания эпоксидной матрицы было проведено доотверждение покрытий при 120 °С в течение 1 ч. При этом значительно изменились параметры, характеризующие защитные антикоррозионные свойства покрытий. Установлено, что при содержании кремнеземного наполнителя 0,5–6,0 % мас. в композиции антикоррозионное сопротивление подложки достигает 3,15–9,95 кОм·см², а плотность тока коррозии снижается до $2,51 \cdot 10^{-6}$ – $7,94 \cdot 10^{-6}$ А·см⁻² (табл. 2). Доотвержденные покрытия при некоторых концентрациях SiO₂ увеличивают значения потенциала коррозии алюминиевого субстрата на 57–151 мВ.

На начальных стадиях коррозии на металлической поверхности образуются микроямы и микротрещины, выступающие в качестве эффективных центров, в которых локализована электрохимическая реакция (рис. 2). Питтинговая коррозия является мерой возникновения таких точечных очагов коррозии, образование которых возможно при потенциалах выше потенциала коррозии [5, 13]. Проведенное нами потенциодинамическое исследование показало, что при использовании доотвержденных эпоксидно-кремнеземных покрытий наблюдается существенное увеличение значений потенциала питтинговой коррозии алюминиевого сплава (до -200 мВ). Большое различие в значениях между E_{corr} и E_{pit} для пластин, покрытых композитами, дополнительно указывает на меньшую восприимчивость образцов к коррозии. При этом исследуемые гибридные покрытия, полученные при дополнительной термообработке, на поверхности металлического субстрата не отслаиваются (рис. 2*в*).

Вид полученных поляризационных кривых (рис. 1, кривые 1, 3, 4), соответствующих металлическому образцу без покрытия и образцам с нанесенными композиционными покрытиями, заметно отличаются друг от друга. Кривые, которые соответствуют покрытым пластинам, имеют выраженную область пассивации

плотности тока коррозии достаточно большой протяженности (до 1,5 В). Это значит, что наличие исследуемых покрытий действительно создает физический барьер для воды и коррозионных агентов (хлорид-ионов, кислорода), т.е. блокирует электрохимический процесс.

Рассчитанная эффективность антикоррозионной защиты сплава Д16 изученными композиционными покрытиями составила 92,1–97,5 %. Учитывая то, что нанесенные эпоксидно-кремнеземные композиты представляют собой тонкие пленочные покрытия, полученные однократной обработкой металлической поверхности, приведенные выше количественные электрохимические данные свидетельствуют об отличных антикоррозионных свойствах таких покрытий на поверхности алюминиевого сплава Д16.

Проведены микроскопические исследования поверхности образцов сплава, которые были подвержены коррозии. На рис. 2 приведены микрофотографии образцов алюминиевого сплава Д16 без покрытия и пластин, покрытых эпоксидно-кремнеземным композитом с содержанием наполнителя 1 % мас. (комнатного отверждения) и 3 % мас. (высокотемпературного доотверждения). Вследствие локальной точечной коррозии на поверхности чистого алюминия развиваются множественные очаги коррозии (рис. 2*а*). При использовании композиционных покрытий разрушение субстрата наблюдается в меньшей степени, что проявляется в меньшем количестве дефектов поверхности подложки (рис. 2*б*, *в*). Лучшие антикоррозионные свойства на алюминиевой поверхности проявляют композиционные покрытия, отвержденные при температуре 120 °С, с содержанием кремнеземного наполнителя от 0,5 до 4,5 % мас., антикоррозионная эффективность которых составила 92,8–97,5 %.

Таким образом, с использованием золь-гель метода синтезированы эпоксидно-кремнеземные полимеры аминного отверждения на основе смолы EPONEX 1510 и тетраэтоксисилана. Установлено, что введение кремнеземных частиц в эпоксидную матрицу не снижает устойчивость эпоксидного полимера к воздействию воды, минеральных кислот и

щелочей. Для эксплуатации в щелочных средах пригодными являются композиты с содержанием наполнителя менее 3 % мас.

Электрохимическая оценка антикоррозионных свойств модифицированных пленочных покрытий на поверхности алюминиевого сплава Д16 показала, что защитные свойства композитов зависят от условий получения покрытия. Доотвержденные композитные

покрытия создают эффективный физический барьер для воды и коррозионных агентов. Защитные свойства композитов практически не зависят от содержания наполнителя в диапазоне малых концентраций (от 0,5 до 6,0 % мас.) и рассчитанная эффективность антикоррозионной защиты сплава Д16 изученными полимерными покрытиями составила более 90 %.

Литература

1. Шилова О.А. // Вопросы химии и хим. технологии. – 2002. – №3. – С. 248-253.
2. Vreugdenhil A.J., Gelling V.J., Woods M.E., Schmelz J.R., Enderson B.P. // Thin Solid Films. – 2008. – **517**. – P. 538-543.
3. Liu Jie, Vipulanandan C. // Tunnelling and Underground Space Technology. – 2001. – **16**. – P. 311-321.
4. Matejka L. Teze doktorske disertacni prace k ziskani vedeckeho titulu „doktor ved“ ve skupine ved chemickyh; UMCH AV CR. – Praha, 2008. – 45 p.
5. Ilevbare G.O., Scully J.R., Yuan J., Kelly R.G. // Corrosion. – 2000. – **56**. – P. 227-242.
6. Matejka L., Plestil J., Dusek K. // J. of Non-Crystalline Solids. – 1998. – **226**. – P. 114-121.
7. Жабрев В.А., Мошников В.А., Таиров Ю.М. Зольгель технология: учеб. пособие. – СПб.: Изд-во СПбГЭТУ “ЛЭТИ”, 2004. – 156 с.
8. Metroke T.L., Kachurina O., Knobbe Ed.T. // Progress in org. coatings. – 2002. – **44**. – P. 185-199.
9. Davis St.R., Brough A.R., Atkinson A. // J. of Non-Crystalline Solids. – 2003. – **315**. – P. 197-205.
10. Khobaib M., Reynolds L.B., Donley M.S. // Surf. Coating Tech. – 2001. – **140**, № 1. – P. 16-23.
11. Cardiano P., Ponterio R.C., Sergi S. // Polymer. – 2005. – **46**, № 6. – P. 1857-1864.
12. Schottner G., Rose K., Posset U. // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2003. – **27**, № 1. – P. 71-79.
13. Wu K.H., Chang T.C., Yang C.C., Wang G.P. // Thin solid films. – 2006. – **513**. – P. 84-89.
14. Tavandashti Pirhady H., Санджаку С., Shahrabi T. // Progress in org. coatings. – 2009. – **65**. – P. 182-186.
15. Князев В.К. Эпоксидные конструкционные материалы в машиностроении. – Москва: Машиностроение, 1977. – 183 с.

Поступила в редакцию 30 декабря 2013 г.

Стійкість епоксидно-кремнеземних композитів до дії агресивних середовищ і антикорозійні властивості покриттів на їх основі

R.I. Lyga, D.V. Gurtovoj, V.M. Mikhal'chuk, E.Y. Bondarenko, V.V. Morenko

Донецький національний університет
24, вул. Університетська, Донецьк, 83001, Україна

Золь-гель методом синтезовані епоксидно-кремнеземні полімери амінного тверднення на основі смоли EPONEX 1510 і тетраетоксисилану. Встановлено, що введення кремнеземних частинок в епоксидну матрицю не знижує стійкість полімерної системи до впливу неорганічних кислот і води. В лужних розчинах достатньо високою хімічною стійкістю характеризуються композити з вмістом наповнювача до 1,5 мас. %. Потенціодинамічним методом вивчені антикорозійні властивості епоксидно-кремнеземних покриттів на поверхні алюмінієвого сплаву Д16: ефективність антикорозійного захисту субстрату доотвердненими композитними покриттями становила понад 90 %.

Ключові слова: епоксидно-кремнеземні композити, амінне тверднення, агресивні середовища, покриття, антикорозійні властивості.

Resistance of epoxy-silica composites to influence of aggressive environment and anticorrosive properties of coatings on their basis

R.I. Lyga, D.V. Gurtovoj, V.M. Mikhal'chuk, E.Y. Bondarenko, V.V. Morenko

Donetsk National University
24, University str., Donetsk, 83001, Ukraine

The amine-cured epoxy-silica polymers based on resin EPONEX 1510 and tetraethoxysilane were synthesized by sol-gel method. It was established that addition of the silica particles to epoxy matrix doesn't reduce the polymer system resistance to influence of inorganic acids and water. The composites with filler content to 1.5 wt. % possess sufficiently high chemical resistance in alkaline media. by Anticorrosive properties of epoxy-silica coatings on the surface of aluminum alloy D16 were studied by potentiodynamic method: corrosion protection efficiency of the substrate by postcuring composite coatings was more than 90%.

Key words: epoxy-silica composites, amine-cured, aggressive environment, coating, anticorrosive properties.