

УДК 548.732

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

В.Н. ОВЧИЯН¹, Ц.Р. СТЕПАНЯН¹, А.А. МАРТИРОСЯН², В.Р. АРУТЮНЯН¹

¹Институт общей и неорганической химии НАН Армении, Ереван

²Ереванский государственный университет, Армения

(Поступила в редакцию 3 сентября 2010 г.)

Для повышения водостойкости силикатных покрытий, их адгезии и физико-механических свойств разработан способ модифицирования силикатного пленкообразователя совместимыми с ним органическими полимеробразующими мономерами (например, альдегидами, аминами), олигомерами и другими добавками. Рентгенодифракционными методами исследована внутренняя структура модифицированного силикатного преобразователя. Показано, что добавка полимеробразующих мономеров приводит к увеличению доли кристаллической фазы по отношению к аморфной. Указанный способ модифицирования представляется более перспективным, т.к. позволяет получать покрытия с высокими противокоррозийными, физико-механическими и другими ценными свойствами.

Актуальность в разработках эффективных, экологически безопасных, противокоррозийных материалов и методов защиты от коррозии обусловлена громадным ущербом, который наносит коррозия металлов экономике стран. В частности, в европейских странах он составляет примерно 5% от национального валового продукта [1], а в США ежегодный ущерб доходит до 300 млрд долларов [2].

В настоящее время в промышленно развитых странах проводятся интенсивные работы по созданию неорганических (главным образом, силикатных) противокоррозийных композиций (красок) на водной основе. Это объясняется рядом неоспоримых преимуществ, которыми обладают силикатные краски по сравнению с традиционно используемыми органическими лакокрасочными материалами. Силикатные краски более дешевы и доступны, покрытия на их основе устойчивы в газовых и жидких коррозионных средах, к биокоррозии и ультрафиолетовым лучам, термо- и морозоустойчивы и т.д. [3]. Они позволяют экономить большое количество органических растворителей, гарантируют безопасные санитарно-гигиенические условия труда и экологически благоприятны.

Однако высокая хрупкость, недостаточная адгезия силикатных покрытий к металлическим поверхностям и др. ограничивают их широкое применение. Для улучшения свойств силикатных красок часто силикатные щелочные растворы модифицируют водными дисперсиями или эмульсиями органических полимеров или каучука [4-7].

Для повышения водостойкости силикатных покрытий, их адгезии и физико-механических свойств нами разработан способ модифицирования силикатного пленкообразователя совместимыми с ним органическими полимеробразующими мономерами (например, альдегидами, аминами), олигомерами и другими добавками [8-10]. Указанный способ модифицирования представляется более перспективным, т.к. позволяет получать покрытия с высокими противокоррозионными, физико-механическими и другими ценными свойствами.

Целью данной работы было рентгенографическое исследование некоторых связующих, составляющих основу противокоррозионных композиций, а также их структурных особенностей.

В качестве примера силикатно-органической композиции рассмотрен водорастворимый силикатный пленкообразователь (NaOH – 100 г/л, SiO_2 : Na_2O = 3.5), модифицированный небольшими количествами смеси дивинилацетиленового лака (этиноль) и эпоксидной смолы (массовые соотношения 10:1 и 4:1). Ранее было показано, что смесь этиноля и эпоксидной смолы обладает свойством образовывать сополимер в водной среде и способствовать получению силикатно-органического покрытия высокого качества [11,12].

На рис.1 представлены рентгенограммы этинолевого покрытия (а), этинолево-эпоксидного покрытия (массовое соотношение 10:1) (б) и этинолево-эпоксидного покрытия с соотношением компонентов 4:1 (в). Рентгенодифракционные кривые были получены с использованием универсального рентгеновского дифрактометра УРД-63, при режиме измерений CuK_α , $U = 25$ кВ, $I = 25$ мкА.

Прежде всего, следует отметить, что как чисто силикатное, так и силикатно-органические связующие после их окончательной полимеризации характеризуются аморфной фазой. Модифицирование силикатных связующих органическими добавками (пластификатор, гомогенизатор), а также этинолево-эпоксидным лаком (3%) не меняет первоначальную аморфную фазу.

Однако, после полимеризации как этинолевый лак (а), так и этинолево-эпоксидные лаки (б и в) содержат кристаллиты. Для определения размеров кристаллитов, образующихся при модификации, мы использовали формулу Дебая–Шеррера [13] $L = 0.9\lambda/\beta \cos \theta$, где λ – длина волны рентгеновского излучения,

θ – угол Брэгга, β – полуширина дифракционной кривой.

На основе дифракционных кривых, используя формулы из работы [13], рассчитаны межплоскостные расстояния и размеры кристаллитов: для

дивинилацетиленового лака (а) $d = 4.43 \text{ \AA}$, для этинолево-эпоксидного лака (б) – $4.70 \text{ \AA}$, (в) – $4.93 \text{ \AA}$, а размеры кристаллитов L для них равны соответственно $11.9 \text{ \AA}$, $12.5 \text{ \AA}$ и $14.2 \text{ \AA}$.

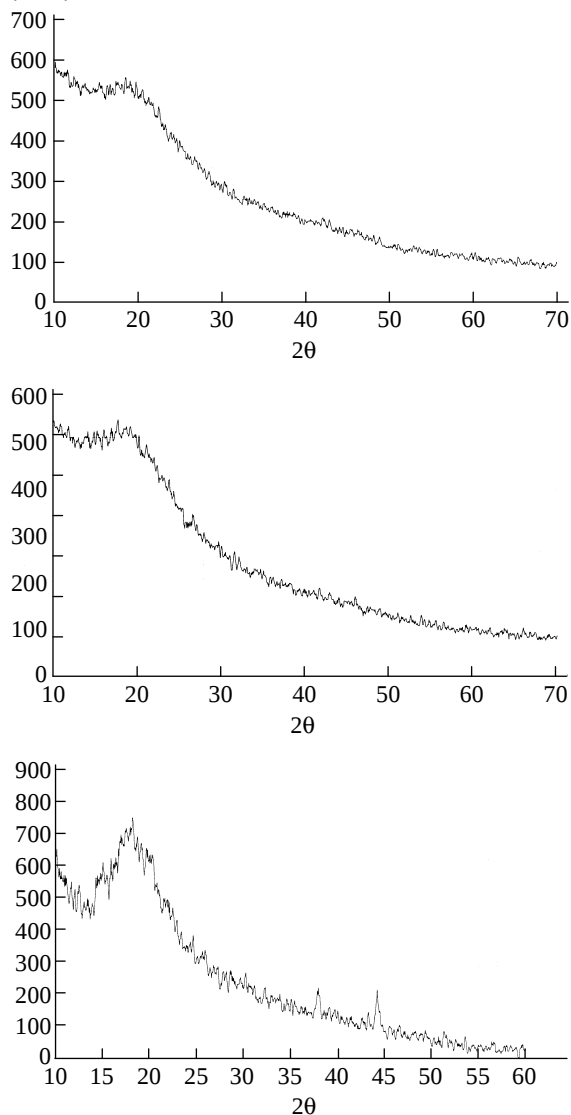


Рис.1. Дифракционные кривые покрытий: а) этинолевого, б) этинолево-эпоксидного (соотношение 10:1), в) этинолево-эпоксидного (соотношение 4:1).

Из рентгенодифракционных данных следует, что кристаллическая часть в этинолевом лаке составляет 9.1%, а в смеси с эпоксидной смолой (10:1) (кривая б) – 13.1% от общей массы полимера. С ростом содержания эпоксидной смолы в смеси этинолевый лак–эпоксидная смола (до 4:1) кристаллическая фаза в покрытии достигает ~30% (кривая в), что свидетельствует о некотором уплотнении этинолево-эпоксидного покрытия (по сравнению с чисто

этинолевым) в результате образования сополимера [14]. Это обстоятельство (равно как и способность этинолево-эпоксидной смеси образовывать сополимер в водной среде) было использовано для синтеза гибридных силикатно-органических противокоррозийных композиций на водной основе. Органические компоненты равномерно распределены в жёсткой силикатной матрице, сообщая продукту высокую химическую стойкость в коррозионно-агрессивных средах, адгезию, пластичность и т.д.

ЛИТЕРАТУРА

1. **C.Cabrillac, J.S.L.Leach, P.Marcus, A.Pourbaix.** Metals and Mater., **3**, 533 (1987).
2. **И.В.Семенова, Г.М.Флорианович, А.В.Хорошилова.** Коррозия и защита от коррозии. М., Физматлит, 2006.
3. **М.М.Сычев.** Неорганические клеи. Л., Химия, 1986.
4. **Л.Г.Матвеев.** Патент России № 2007430, 1994.
5. **В.И.Игнатов.** Патент России № 2034810, 1995.
6. **П.Б.Разговоров.** Патент России № 2041900, 1995.
7. **G.Crompton.** Патент Великобритании № 9611525, 1998.
8. **В.Н.Овчиян, М.Ф.Костандян, Ц.Р.Степанян, А.Е.Григорян, Э.Б.Оганисян.** Патент Армении № 1992, 2007.
9. **В.Н.Овчиян, М.Ф.Костандян, Ц.Р.Степанян.** Патент Армении № 2183, 2008.
10. **В.Н.Овчиян, М.Ф.Костандян, Ц.Р.Степанян.** Патент Армении № 154 U, 2008.
11. **В.Н.Овчиян.** Противокоррозионная эмаль. В сб. «Информационные технологии и управление», Энциклопедия-Армения, т. 2-1, 2006, с. 126-130.
12. **В.Н.Овчиян.** Эмаль для противокоррозионных покрытий. Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии, т.1. М., 2007, с. 227.
13. **Я.С.Уманский.** Рентгенография металлов и полупроводников. М., Металлургия, 1969.
14. **П.П.Кобеко.** Аморфные вещества. М-Л., изд. АН СССР, 1952.

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԵՎ ԱՆՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՊՈԼԻՄԵՐԱՅԻՆ ԿԱՊՈՂՆԵՐԻ ՌԵՆՏԳԵՆԱԴԻՖՐԱԿՏԱՅԻՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Վ.Ն. ՕՎՉԻՅԱՆ, Ց.Ր. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Ա.Է. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ, Վ.Ր. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Սիլիկատային ծածկույթների ջրակայունության, դրանց ադգեզիայի և ֆիզիկա-մեխանիկական հատկությունների բարելավման համար մշակված է անօրգանական պոլիմերաստեղծիչ մոնոմերներով (ալդեհիդներ, ամիններ), օլիգոմերներով և այլ ավելացումներով սիլիկատային թաղանթաստեղծիչների մոդիֆիկացման եղանակ: Ռենտգենադիֆրակտային եղանակով ուսումնասիրված է մոդիֆիկացված սիլիկատային փոխակերպիչի ներքին կառուցվածքը: Ցույց է տրված, որ պոլիմերաստեղծ մոնոմերների ավելացումը բերում է ամորֆ փուլի նկատմամբ բյուրեղայինի աճի:

X-RAY DIFFRACTION STUDY OF THE ORGANIC AND INORGANIC POLYMERIC BINDERS

V.N. OVCHIYAN, TS.R. STEPANYAN, A.H. MARTIROSYAN, V.R. HARUTYUNYAN

The silicate film-formers were used to improve the coatings water-resistivity, adhesion and physical-mechanical properties. The internal structure of the modified silicate converter was inves-

tigated by X-ray diffraction technique. It is shown that the addition of polymerformer monomers results in the increase of the crystal phase with respect to the amorphous one.