

УДК 548.732

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ЛАКОКРАСОЧНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ СТАРЕНИЯ

А.А. МАРТИРОСЯН¹, Ц.Р. СТЕПАНЯН², А.А. БУЛОЯН¹

Ереванский государственный университет, Армения

Институт общей и неорганической химии НАН Армении, Ереван

(Поступила в редакцию 17 июля 2011 г.)

Лакокрасочные материалы, применяемые в качестве покрытий от ржавчины и коррозии, со временем претерпевают структурные изменения, приводящие к ухудшению их физических и механических характеристик. Рентгенодифракционным методом исследована внутренняя структура нового модифицированного силикатного покрытия в зависимости от старения. Показано, что со старением в образцах появляются новые кристаллические образования, которые значительно ухудшают их эксплуатационные свойства.

Общеизвестно применение многих защитных покрытий (краски, эмали, инертные металлические покрытия) для предотвращения коррозии металлических конструкций. Наиболее удобными и экономически выгодными считаются лакокрасочные покрытия. Они обладают малой газопроницаемостью и устойчивостью относительно воды и водных растворов, хорошо предохраняют металлические конструкции от вредных воздействий агрессивных компонентов атмосферы [1,2]. Тем не менее, они под влиянием внешних условий со временем претерпевают структурные изменения, что приводит к значительному снижению их полезных технических качеств.

В работе [3] нами было проведено структурное исследование нового силикатного покрытия, модифицированного этинолом и эпоксидной смолой, синтезированного в институте общей и неорганической химии НАН РА. В настоящей работе мы попытались рентгенодифракционным методом выяснить, как влияет процесс старения на структуру предложенного силикатного покрытия.

Рентгеновские дифрактограммы получались излучением CuK_α на дифрактометре УРД-63, $U = 25$ кв, $I = 25$ мА. С помощью вискозиметра ГИС предварительно определялась степень вязкости полученных образцов в течение всего процесса высыхания. Конечная степень вязкости исследуемых образцов составляла 10^6 пуаз. Сразу после сушки в течение нескольких недель от образцов ежедневно снимались дифракционные кривые.

На рис.1 приведены некоторые характерные дифракционные кривые,

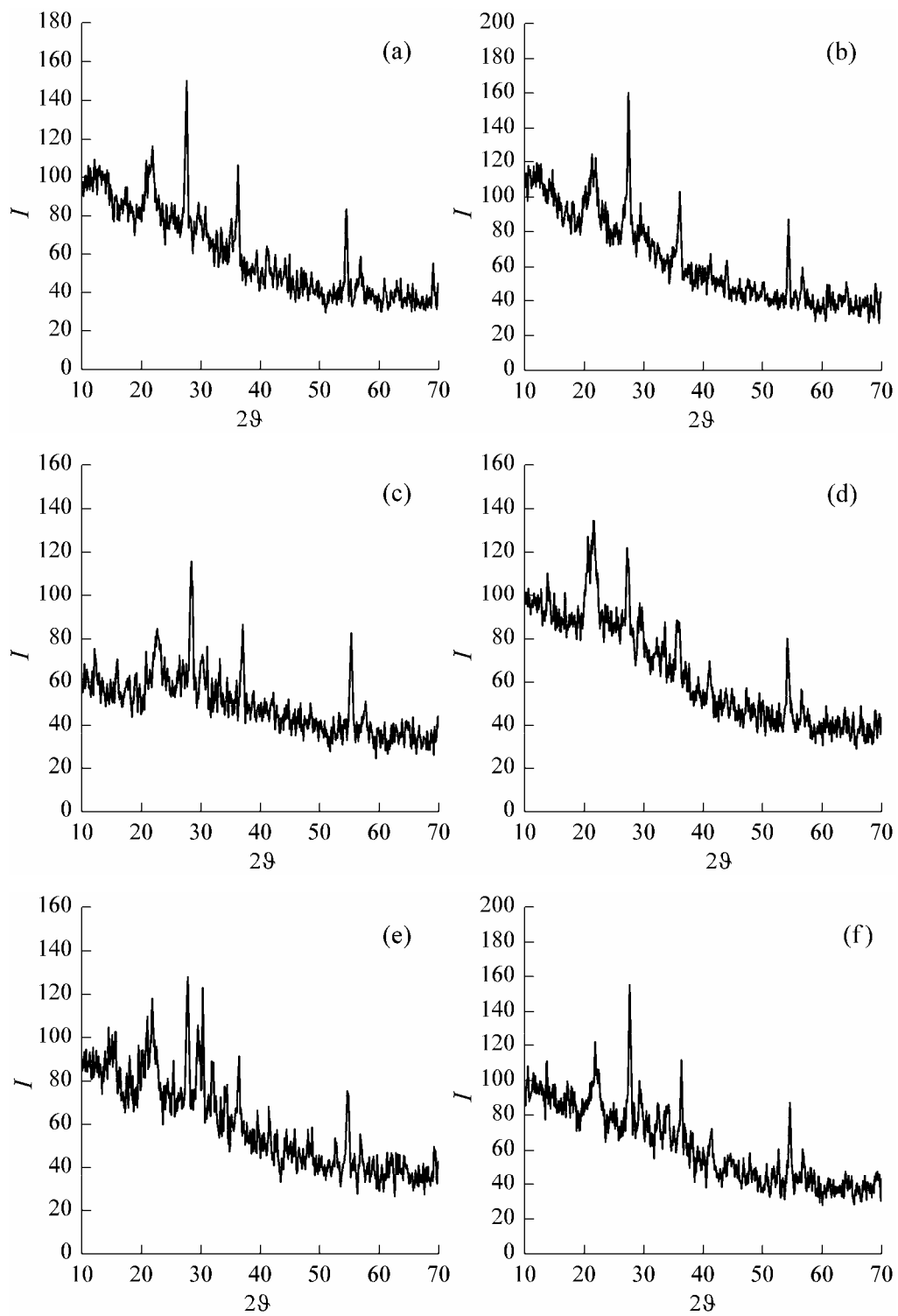


Рис.1 Рентгенодифракционные кривые от этиноль-эпоксидного покрытия со старением. Даты измерений: а)15.07, б) 16.07, в) 29.07, д) 30.07, е) 31.07, ф) 6.08.

соответствующие началу, середине и концу срока исследований. По этим дифракционным кривым определялись углы отражения и межплоскостные расстояния. Были рассчитаны также размеры новых кристаллических образований, для чего использовалась формула Шеррера $L = (0.9\lambda/\beta \cos \vartheta)R$ [4], где L – размер кристаллита, λ – длина волны используемого рентгеновского излучения, β – полуширина дифракционной линии, ϑ – угол Брэгга, R – расстояние от образца до счетчика. Величина β определялась отношением интегральной интенсивности дифракционного максимума к высоте. Результаты расчетов приведены в табл.1 и 2.

Табл. 1.

дни	15.07		16.07		29.07		30.07		6.08	
номер диффр. макс.	ϑ	$d, \text{\AA}$	ϑ	$d, \text{\AA}$	ϑ	$d, \text{\AA}$	ϑ	$d, \text{\AA}$	ϑ	$d, \text{\AA}$
1	10°21'	4.08	10°52'	4.3	11°06'	4	10°51'	4.08	11°	4.03
2	13°06'	3.41	13°06'	3.41	14°06'	3.16	13°12'	3.42	13°36'	3.28
3	18°07'	2.49	18°	2.49	18°06'	2.48	18°16'	2.46	17°	2.63
4	27°08'	1.69	27°07'	1.54	27°36'	1.66	27°12'	2.18	27°16'	1.68

Табл. 2.

дни	15.07		30.07		6.08	
Номер диффр. макс.	$\beta, \text{мм}$	$L, \text{\AA}$	$\beta, \text{мм}$	$L, \text{\AA}$	$\beta, \text{мм}$	$L, \text{\AA}$
1	6.07	45.3	5.51	49.9	4.56	49.9
2	2.47	112.5	1.92	144.7	2.16	130.9
3	3.73	76.2	2.05	138.5	3	94.8
4	2.82	102.2	2.58	117.8	3.88	20.5

Как следует из табл.1, со старением претерпевают некоторые изменения как углы отражения ϑ , так и межплоскостные расстояния d .

Дифракционные кривые содержат линии всех компонентов, входящих в состав лакокрасочного сополимера. В частности, дифракционные максимумы 1 и 2 ($\vartheta=10^\circ21'$, $d=4.08 \text{ \AA}$ и $\vartheta=13^\circ06'$, $d=3.41 \text{ \AA}$) соответствуют дифракционным максимумам бентонита [5], а дифракционный максимум 4 – линии туфа ($\vartheta=27^\circ36'$, $d=1.69 \text{ \AA}$) [6].

При внимательном рассмотрении дифрактограмм видно возникновение новых максимумов, соответствующих $\vartheta=7^\circ$, 20° и 29° . Появление новых максимумов можно объяснить процессами, происходящими в лакокрасочном сополимере. Добавление в этиноль-эпоксидный сополимер таких включений, как бентонит, туф, окись титана, может провоцировать как дальнейшую полимери-

зацию, так и создавать зародыши новых кристаллитов, которые со временем, увеличиваясь, появляются на дифрактограмме.

Кроме того, известно [7], что в процессе полимеризации объем полимеризованного вещества меньше объема мономерного, так как химические связи полимера короче межмолекулярных связей мономера. Это приводит к тому, что микрочастицы добавок перераспределяются в возникающем свободном межмолекулярном пространстве матрицы, тем самым увеличивая интегральную интенсивность дифракционных максимумов.

Как было упомянуто выше, с помощью формулы Шеррера были рассчитаны также размеры возникающих кристаллитов (табл.2). Сравнивая размеры кристаллитов для одних и тех же дифракционных максимумов, замечаем изменения, происходящие при старении образца. Однако говорить о какой-либо закономерности не приходится.

Исходя из полученных данных, можно сделать следующие выводы: 1) полученное новое антикоррозионное покрытие является механической смесью наполняющих веществ; 2) при старении покрытия происходит перераспределение частиц наполнителей, что приводит к изменению интегральных интенсивностей; 3) со временем на дифракционных кривых возникают новые максимумы, появление которых можно объяснить процессом полимеризации в покрытии.

ЛИТЕРАТУРА

1. **В.Н.Овчян.** Противокоррозионная эмаль. В сб. «Информационные технологии и управление», Энциклопедия-Армения, т.2-1, с.126-130, 2006.
2. **В.Н.Овчян.** Эмаль для противокоррозионных покрытий. Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии, т.1, М., 2007, с.227.
3. **В.Г.Овчян, Ц.Р.Степаян, А.А.Мартиросян.** Изв. НАН Армении, Физика, **46**, 56 (2011).
4. **Я.С.Уманский.** Рентгенография металлов и полупроводников. М., Металлургия, 1969.
5. **Д.П.Толстенко, О.В.Вяткинс.** Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского, „Биология и химия“, **20**, 158 (2007).
6. **Н.В.Логвиненко, Э.М.Сергеева.** Методы определения осадочных пород. Ленинград, Недра, 1986.
7. **А.А.Тагер.** Физико-химия полимеров. М., Химия, 1968.

INVESTIGATION OF STRUCTURAL CHANGES OF PAINT-AND-VARNISH COPOLYMERS UNDER INFLUENCE OF AGEING

A.H. MARTIROSYAN, T.R. STEPANYAN, H.A. BULOYAN

Many coating compositions used as coverings from a rust and corrosion, in due course undergo structural changes which result in deterioration of their physical-mechanical properties and consequently to wear. We investigated the internal structure of new modified silicate coverings depending on ageing by X-ray diffraction method. It is shown that with ageing in samples new crystalline formations appear which greatly worsen their operating ability with ageing.