

**РАЗРАБОТКА АНТИКОРРОЗИОННОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ
АКРИЛАМИДА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ДОБАВКОЙ
НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА**

И.Н. ШЕВЧЕНКО¹, Г.В. ЛЯМИНА¹, А.Э. ИЛЕЛА¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: ins16@tpu.ru

Использование полимерных покрытий является одним из наиболее эффективных методов защиты от коррозии металлических изделий. Ограничениями долгосрочной эксплуатации таких покрытий является неудовлетворительная адгезия к поверхности металла, неизбежно возникающие микропоры и трещины [1]. Добавление наполнителей нанометрового масштаба, чаще всего наночастиц (НЧ) металлов и их соединений, в полимерную матрицу позволяет эффективно решать вышеуказанные проблемы и существенно улучшить барьерные свойства [2–4]. В качестве матрицы чаще всего используют акрилатсодержащие и эпоксидные полимеры, а в качестве нанодисперсных добавок – оксиды цинка, кремния и циркония [3, 5].

Цель работы – получение и оценка эффективности покрытия на основе сополимера акриламида и метакриловой кислоты с добавкой НЧ ZnO.

В качестве металлической подложки была использована углеродистая инструментальная сталь У8А, поверхность которой шлифовали наждачной бумагой (Р320 для гравиметрических, Р600 для потенциодинамических испытаний) и обезжиривали этанолом.

Синтез растворов полимеров проводили из акриламида (Ч) и метакриловой кислоты (Ч) в дистиллированной воде, общая масса мономеров составляла 5 масс.%. В качестве инициатора полимеризации использовали $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ – 1 масс.% от массы мономеров. Синтез полимеров проводили в УЗ-ванне в течение 45 мин при 70 °С, затем растворы выдерживали в термошкафу при 70 °С в течении 3 ч. Полученные растворы сополимеров метакриловой кислоты и акриламида (ПМАК-ПАА) наносили на поверхность стальных образцов методом погружения с последующей сушкой в термошкафу при 40 °С в течение 15 мин.

Наночастицы оксида цинка добавляли в полимерное покрытие тремя способами. В первом случае на этапе синтеза в раствор мономеров добавляли 0,05–0,3 масс.% раствора 0,5М Zn $(\text{NO}_3)_2$. Во втором случае в раствор помимо нитрата цинка добавляли раствор 0,5 М NaOH в эквимолярном отношении к нитрату цинка. Третий способ включал предварительный синтез наночастиц ZnO на установке распылительной сушки Nanospray Drying B-90 из суспензий гидроксида цинка по методике, описанной в [6]. Получаемые частицы добавляли в раствор синтезированного полимера.

Эффективность антикоррозионных свойств покрытий методом гравиметрии проводили в смеси концентрированных азотной и соляной кислот $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 2:3:5$ об.% через равные промежутки времени (2 мин) в течение 10 мин.

Потенциодинамические кривые были получены на потенциостате CorrTest CS310 с трехэлектродной ячейкой со скоростью развертки 10 мВ/с; регистрацию кривых проводили в диапазоне ± 0.3 В относительно равновесного потенциала. В качестве электролита использовали 0.1 М раствор HCl. Рабочий электрод представлял собой пластину стали со средней площадью 0.3 см², в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовали насыщенные хлоридсеребряные электроды.

На рисунке 1 представлены результаты потенциодинамических испытаний стали У8А с покрытиями, имеющими различное соотношение мономеров. В работе использовали максимальное содержание МАК не более 50 %, так как при увеличении ее содержания по отношению к акриlamиду наблюдается фазовое расслоение.

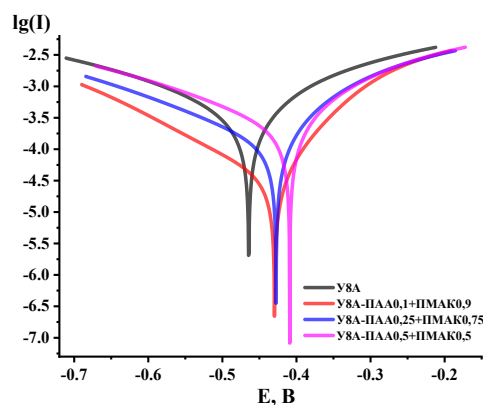


Рисунок 1. Потенциодинамические поляризационные кривые стали У8А

По результатам потенциодинамических испытаний было зафиксировано максимальное снижение тока коррозии в 4,5 раза для образца с покрытием ПМАК-ПАА = 1:9 масс. %, при этом эффективность защиты увеличивается до 78 % (таблица 1). Таким образом, данное соотношение компонентов антикоррозионного покрытия было выбрано как наиболее эффективное.

Таблица 1 – Значения потенциалов и токов коррозии стали У8А с покрытиями на основе ПМАК-ПАА в 0.1 М НСl

Покровие		E _{корр} , мВ	I _{корр} , мкА	η, %
ПМАК, %	ПАА, %			
-	-	-463,5	642,3	
10	90	-431,8	142,3	77,9
25	75	-430,9	380,6	40,7
50	50	-411,0	625,5	2,6

Далее были проведены ускоренные гравиметрические испытания выбранного состава сополимеров с добавками НЧ оксида цинка, полученного различными способами (рисунок 2). Было обнаружено, что увеличение концентрации Zn (NO₃)₂ свыше 0,15 масс.% с NaOH приводило к фазовому расслоению и не позволяет использовать данный состав. Для состава без NaOH подобная тенденция наблюдалась при концентрации Zn (NO₃)₂ свыше 0,3 масс.%. Использование всех составов с добавкой ZnO в разных видах приводило к увеличению барьерных свойств покрытия. Стоит отметить, что как при индивидуальном использовании Zn (NO₃)₂ так и при добавке NaOH, наибольшую эффективность продемонстрировали составы, содержащие 0,15 масс.% ZnO. Отношение разницы масс для образцов с покрытием, включающим ZnO и без него, составили 23,9 и 24,4 %, соответственно

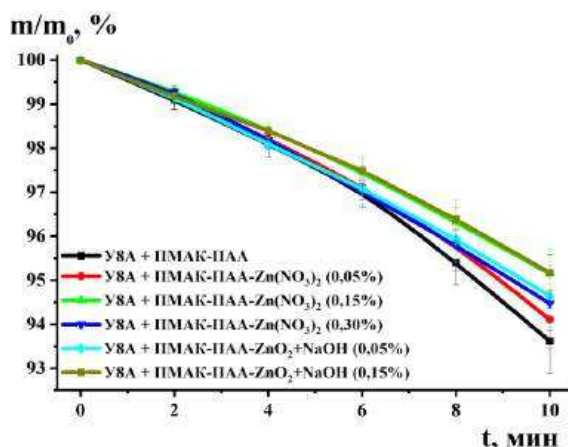


Рисунок 2. Кривые потери массы стали У8А

Тестирование данных составов в среде 0,1 М НСl методом потенциодинамических испытаний продемонстрировало обратную тенденцию (таблица 2).

Таблица 2 – Значения потенциалов и токов коррозии образцов стали У8А с покрытиями на основе ПМАК-ПАА с показанием их эффективности в 0.1 М НСl

Образец	$E_{\text{корр}}$, мВ	$I_{\text{корр}}$, мкА	η , %
У8А	-431,7	296,0	
У8А-ПМАК-ПАА-Zn (NO ₃) ₂ (0,05 %)	-411,8	300,7	-1,6
У8А-ПМАК-ПАА-Zn (NO ₃) ₂ (0,15 %)	-405,9	474,2	-60,2
У8А-ПМАК-ПАА-Zn (NO ₃) ₂ (0,3 %)	-398,4	522,9	-76,7
У8А-ПМАК-ПАА-Zn (NO ₃) ₂ + NaOH (0,05 %)	-419,4	310,4	-4,9
У8А-ПМАК-ПАА-Zn (NO ₃) ₂ + NaOH (0,15 %)	-407,4	619,3	-109,3

У всех покрытий с добавкой ZnO было зарегистрировано увеличение токов коррозии. Так же стоит отметить, что при увеличении массового процента добавки увеличивается проводимость покрытия, которая сказывается на снижении антикоррозионных свойств. Возможно, это связано с электрохимическим восстановлением цинка и его последующих диспропорционированием, что повышает общее значение тока коррозии. Помимо этого, ионы цинка могут образовывать комплексные соединения с функциональными группами полимера, что приводит к образованию локальных сшивок в матрице и увеличению порового пространства.

Далее была проведена оценка эффективности составов сополимера ПМАК-ПАА с добавкой наночастиц ZnO, введенного после полимеризации (рисунок 3, таблица 3). Было обнаружено, что концентрации НЧ свыше 0,3 масс. % не позволяют получить состав с равномерной дисперсией. Таким образом, данные составы не тестировали. Видно, что такой подход позволяет увеличить защитные свойства покрытия при всех исследуемых составах. Максимальная эффективность достигается при содержании оксида цинка 0,15 масс. %.

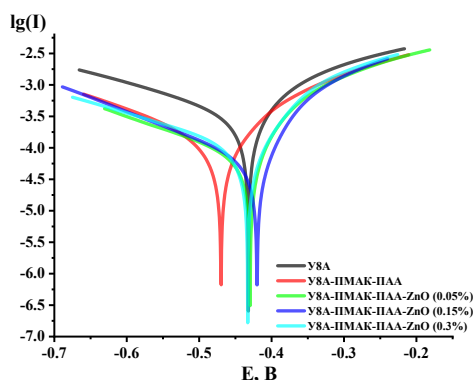


Рисунок 3. Потенциодинамические поляризационные кривые стали У8А

Таблица 3 – Значения потенциалов и токов коррозии стали У8А с покрытиями на основе ПМАК-ПАА=10:90, масс% и НЧ ZnO в 0.1 М HCl

Образец	$E_{\text{корр}}$, мВ	$I_{\text{корр}}$, мкА	η , %
У8А	-435,5	567,8	
У8А-ПМАК-ПАА	-468,6	234,5	58,7
У8А-ПМАК-ПАА-ZnO (0,05 %)	-433,2	166,4	70,7
У8А-ПМАК-ПАА-ZnO (0,15 %)	-422,6	142,5	74,9
У8А-ПМАК-ПАА-ZnO (0,3 %)	-434,6	218,1	61,6

Работа выполнена при поддержке Госзадания «Наука» номер 075-03-2023-105 на оборудовании ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ

Список литературы

1. He S., Gao Y., Wu C., Chen Z., Cen H. A self-healing and anticorrosion epoxy coating based on the novel polymer filler containing a side-linked grafting 2-mercaptobenzothiazole // Journal of Materials Research and Technology. – 2023. – Vol. 26. – P. 1107–1121.
2. Li X., Shi H., Hong R., Peng Y., Liu Z., Xiao B., Yang S., Xu C., Yang Z., Hu Y. Phytic acid-doped polypyrrole/graphene oxide nanofillers for the preparation of self-healing anticorrosion coatings with the synergistic physical barrier, passivation and chelating effect // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2024. – Vol. 701. – 134908.
3. Lasri M., Fawzi M., Bimoussa A., Idouhli R., Khadiri M.E., Ibrahimi B.E., Itto M.Y.A., Abouelfida A. Doped STR@mSiO₂-GO nanocomposite coatings for enhanced anticorrosion protection of copper // Inorganic Chemistry Communications. – 2024. – Vol. 167. – 112653.
4. Shi X., Nguyen T.A., Suo Z., Liu Y., Avci R. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating // Surface and Coatings Technology. – 2009. – Vol. 204, I. 3. – P. 237–245.
5. Лямина Г.В., Шевченко И.Н., Данилова Т.В. Разработка ингибитора коррозии на основе суспензий наночастиц оксида цинка для сталей в кислых средах // Бутлеровские сообщения. – 2022. – Т. 71, № 7. – С. 20–28.
6. Лямина Г.В., Илела А.Э., Качаев А.А., Амантай Д., Колосов П.В., Чепрасова М.Ю. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония из растворов их солей методом распылительной сушки // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т.33, № 2. – С. 119–124.