

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 667.637.2

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ АКТИВНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ (ИОНИТА КУ 2-8 В НИКЕЛЬ ФОРМЕ) НА ВЛАГОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СЕНСОРНОЙ ПЛЕНКИ

© 2023 г. Н. Н. Петров^{a, b, *}, Д. В. Сизова^b, А. Б. Фурсина^b, Н. Н. Буков^b

^aКомпания “Интеллектуальные композиционные решения”,
ул. Коммунаров, 31/1, Краснодар, 350063 Россия

^bФГБОУ ВО “Кубанский государственный университет”, Факультет химии и высоких технологий,
ул. Ставропольская, 149, Краснодар, 350040 Россия

*e-mail: nikpetrov@intelcor.ru

Поступила в редакцию 13.04.2022 г.

После доработки 20.04.2022 г.

Принята к публикации 27.04.2022 г.

Приведены результаты влияния размера частиц сульфокатионита в никелевой форме, введенного в эпоксидное связующее, на сенсорные характеристики получаемой влагочувствительной системы. Вводимый наполнитель измельчали на планетарной мельнице при изменении частоты вращения стакана (300, 400 и 500 об./мин). Показано, что различия в условиях механообработки наполнителя обуславливают изменения в проницаемости полученных систем, а влагочувствительные характеристики полученных пленок также зависят от фракционного состава. Полученные значения параметров протекания (перколяции) согласуются с теоретическими для сферически перекрывающихся частиц, при этом для систем с более крупными частицами критическая доля проводящей фазы меньше, вследствие раннего формирования путей переноса. Приведенные данные указывают на то, что варьирование размера частиц активного наполнителя в сенсорной системе создает возможность направленного изменения его эксплуатационных характеристик. Размерный фактор может быть использован при создании саморегулируемых защитных покрытий с улучшенной погодозащищенностью и высоким защитным ресурсом.

Ключевые слова: сульфокатионит, гидратация, влагочувствительные композиционные пленки, гигростор, электрохимическая чувствительность, саморегулируемые защитные покрытия

DOI: 10.31857/S0044185622700061, EDN: PTYJLU

ВВЕДЕНИЕ

Разрушение материалов под воздействием климатических факторов приводит к авариям на транспорте и производстве. Любая авария, связанная с трубопроводным транспортом, — это не только экономические, но и экологические и социальные последствия. Около четверти аварий на газовых и нефтяных трубопроводах, являющихся основой энергетической инфраструктуры — следствие коррозии [1].

В настоящее время имеется большое количество средств пассивной защиты поверхности металла, повышающих ресурс стальных конструкций. Основным способом пассивной противокоррозионной защиты металлов и конструкций является применение различных полимерных покрытий. Старение полимерных покрытий приводит к существенному уменьшению эффективности их противокоррозионной защиты, и, может вести к таким нежелательным и трудно контроли-

руемым явлениям как подпленочная или нитевидная коррозия [2, 3].

Для получения функциональных защитных систем с увеличенным защитным ресурсом (например, с возможностью самовосстановления адгезии [4]) возрастает интерес к органо-неорганическим системам [5]. Исследования, проводимые нами и другими научными группами, свидетельствуют о высокой перспективности направления ионники гибридных органо-неорганических систем, содержащих иониты/полиэлектролиты (полимеры с микро-фазовым разделением между гидратирующимися ионно-проводящими и электроизолирующими доменами) [6]. Основопологающим свойством таких систем с варьруемым сопротивлением, величина которого зависит от состояния поверхности покрытия, является их ионная проводимость, которая активируется при гидратации [7].

Так, противокоррозионные сэндвич-покрытия на основе сенсорного слоя, содержащего катионит в металлической форме, способны изменять удельное сопротивление при разрушении верхнего изоляционного слоя, тем самым “засвечивая” имеющийся дефект при неразрушающей электрометрической диагностике, и, вследствие появляющейся проводимости пассивировать поверхность защищаемого металла при наличии защитных токов, тем самым исключая явление подпленочной коррозии [8, 9].

Интересным здесь является изучение влияния размерного фактора наполнителя (ионита КУ 2-8 в никель форме) на функциональные характеристики получаемого влагочувствительного противокоррозионного материала.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Используемые материалы. Объектами исследований являлись: сильноокислотный катионит КУ 2-8 (ГОСТ 20298-74) в никелевой форме, эпоксидное связующее, а также композиционные покрытия на их основе.

Получение полиэлектrolитного наполнителя. Исходный катионит КУ 2-8 в H^+ -форме с размером частиц 1.0–2.5 мм помещали (2-хкратно) в 10 мас. % водный раствор сульфата никеля при объемном соотношении катионит – раствор 1 : 4 и выдерживали при температуре окружающего воздуха 7 сут. Далее полученный катионит отфильтровывали, промывали пятикратным избытком дистиллированной воды до нейтральной реакции по индикаторной бумаге.

Для контроля количественности процесса ионного замещения, после процедуры описанной выше, полученный катионит анализировали на содержание подвижного катиона титриметрическим методом и пересчитывали на содержание в фазе катионита.

Меру количественности процесса замещения (замещенность) определяли по формуле ниже:

$$\omega = \frac{Z \times C_{Cat}}{COE} \times 100\%, \quad (1)$$

где COE – статическая обменная емкость катионита, мг экв/г, Z – заряд подвижного иона, C_{Cat} – найденное содержание катиона, ммоль/г.

Полученное значение замещенности для образца катионита находилось в интервале $98 \pm 4\%$.

Высушенный до постоянной массы при температуре $110^\circ C$ в сушильном шкафу наполнитель (катионит в никель-форме – КУ 2-8– Ni^{2+}) измельчали на планетарной мельнице Fritch в течение 30 мин.

Для измельчения использовали шары из нержавеющей стали с диаметром 10 мм (10 шт.) которые загружали в рабочий стакан мельницы при

соотношении объемов 1 : 2. При получении наполнителя варьировали частоту вращения мельничного ротора (300, 400 и 500 об./мин). Размеры частиц полученного наполнителя были определены на лазерном анализаторе микрочастиц Ласка-2К.

Приготовление изучаемых влагочувствительных композиционных пленок. Для получения эпексид-полиэлектrolитных пленок в полимерную композицию на основе эпексидной смолы DER 3531 (Olin Epoxy, США) вводили полиэлектrolитный наполнитель при содержании 12 мас. %. После чего в стехиометрическом соотношении добавляли отвердитель, в качестве которого использовали состав на базе оснований Манниха DEN 614 (Olin Epoxy, США) и перемешиванием доводили смесь до однородности. Полученные составы наносили наливом на подготовленные до степени Sa 3 стальные пластины (низкоуглеродистая сталь Ст. 3, Россия), контролируя толщину слоя с помощью толщиномера-гребенки. Отверждение проводили при температуре $25 \pm 5^\circ C$ в эксикаторе в течение 7 сут.

Изучение характеристик полученных сенсорных покрытий. Для изучения динамики гидратации полученных сенсорных пленок использовали гравиметрический метод. Отвержденные пленки (5×5 см) покрытия с толщиной 1000 мкм экспонировали в дистиллированной воде с периодическим контролем их массы до достижения полного влагонасыщения. Величину влагопоглощения (W , %) образцов вычисляли по формуле ниже:

$$W = \frac{m_i - m_0}{m_i} \times 100\%, \quad (2)$$

где m_i – масса экспонируемого образца в i -тый момент времени, г; m_0 – масса образца в воздушно-сухом состоянии, г.

Для изучения электрохимической чувствительности образцов был использован метод спектроскопии импеданса в интервале частот 0.05 Гц–1 МГц с амплитудой переменного тока 200 мВ. Измерения проводили с помощью спектрометра AUTOLAB, а также двухэлектродной ячейки, где в качестве одного из электродов выступала сама сталь с нанесенным сенсорным слоем, а в роли противоэлектрода выступала платиновая пластина. К исследуемому материалу, нанесенному на стальную пластину, прикреплялась стеклянная цилиндрическая емкость радиусом 1.3 см, в которую заливался водный раствор 3%-ного хлорида натрия и погружалась платиновая пластина. Импеданс-спектры снимали через определенные промежутки времени при экспонировании исследуемых пластин в 3%-ном водном растворе хлорида натрия до их полного влагонасыщения. Сопротивление (R) покрытия определялось по активной части импеданс-спектра.

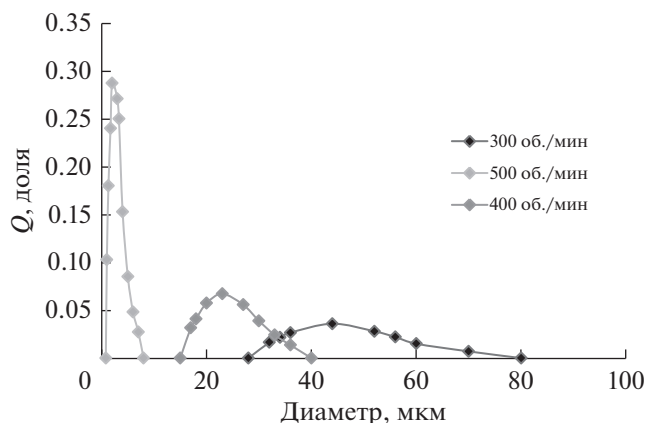


Рис. 1. Распределение частиц наполнителя по размерам в зависимости от условий измельчения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате синтеза получены три образца активного наполнителя с различным распределением размера частиц по размерам зависящих от режима механообработки (рис. 1). Для образца № 1 полученного при перемоле на 300 об./мин размер более 95% частиц укладывается в диапазон 30–80 мкм, образец № 2 полученный при 400 об./мин — в диапазон 16–40 мкм, образец № 3 (500 об./мин) — в диапазон 1–7 мкм. Средние значения диаметров частиц ионита указаны в табл. 1.

Динамика гидратации изучаемых эпоксидно-ионитных пленок на основе синтезированных образцов активных наполнителей в зависимости от их времени контакта с водно-солевым раствором приведена на рис. 2.

Для изучения проницаемости полученных систем по формуле 3 (ГОСТ 4650-2014. Методы определения водопоглощения) были рассчитаны коэффициенты диффузии влаги в пленках, значения которых приведены в табл. 2.

$$D = \frac{d^2}{\pi^2 \times t_{70}}, \quad (3)$$

где d — толщина пленки, мм, t_{70} — время насыщения пленки влагой до 70% от максимального, сек, D — коэффициент диффузии влаги в пленке, мм²/с.

Полученные зависимости сопротивления изучаемых пленок можно представить от двух параметров: по времени их контакта с влагой и по их влагонасыщению (рис. 3 и 4).

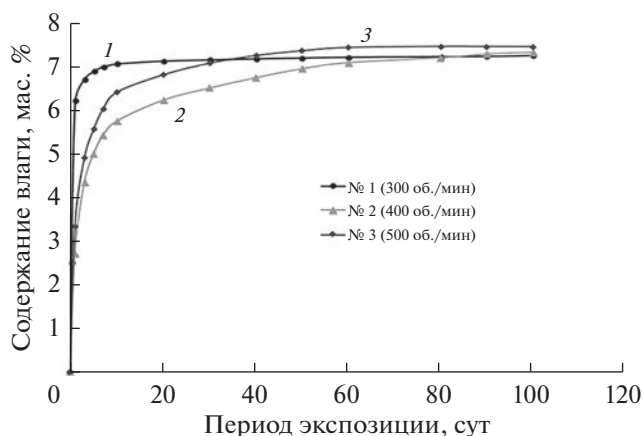


Рис. 2. Влагопоглощение изучаемых пленок при экспозиции в дистиллированной воде. Максимальное влагопоглощение систем: № 1 — 7.27 мас. %, № 2 — 7.34 мас. %, № 3 — 7.49 мас. %.

Проницаемость пленок уменьшается с уменьшением диаметра вводимых частиц, так, относительно системы № 1 с наполнителем, полученным при минимальном числе оборотов стакана в минуту, проницаемость системы № 2 меньше в 7.3 раза, а № 3 в 16 раз. По всей видимости путь переноса влаги в композите короче с крупными частицами размером до 80 мкм, чем с мелкими за счет того, что диффузия внутри зерна ионита протекает очень быстро, а лимитирующей стадией транспорта воды здесь является перенос в полимерном связующем. При этом с уменьшением размеров частиц вводимого катионита наблюдается некоторое повышение максимального сорбционного влагосодержания пленок на 1% у системы № 2 и на 3% у системы № 3 относительно системы № 1, что по всей видимости связано с небольшим изменением результирующих эластичных сил, действующих при гидратации [10].

Изучаемые системы (рис. 3 и 4) относятся к сенсорным пороговым системам с различными порогами срабатывания как по влагонасыщению, так и по периоду контакта с водной средой. Максимальное изменение удельного сопротивления изучаемых пленок при контакте с влагой составляет 3–4 порядка. Уменьшение размера частиц приводит к увеличению порогового влагосодержания, то есть влагосодержания при котором, в данном случае, начинает проявляться резистивная реакция пленки. Так для систем № 2 и № 3 пороговое влагосодержание увеличивается в 3.1 и 3.5 раза, наблюдается значительная задержка от-

Таблица 1. Средние размеры частиц наполнителя (КУ 2-8–Ni²⁺), полученные механообработкой

Частота оборотов	300 об./мин	400 об./мин	500 об./мин
Средний диаметр частиц, мкм	45	24	2/9

Таблица 2. Проницаемость изучаемых пленок для воды

Система	№ 1	№ 2	№ 3
Коэффициент диффузии, D , мм ² /с	1.4×10^{-6}	1.9×10^{-7}	2.3×10^{-7}

клика относительно системы № 1 с самыми крупными частицами.

Вид получаемых нами зависимостей “сопротивление — параметр экспозиции” соответствует типу перколяционных [11], что позволяет использовать подходы теории протекания (перколяции) для анализа получаемых данных.

Как известно, теория перколяции была разработана Broadbert и Hammersley (1957) и описывает проводящие свойства системы, представляющей собой смесь расположенных хаотично проводящих и непроводящих компонентов. Согласно теории, материал представляет собой сетку, часть узлов которой сохраняет проводящие свойства (ϕ), а часть заблокирована ($1 - \phi$). При $\phi \ll \phi_c$ имеется сеть изолированных кластеров, в которые объединяются отдельные узлы, при $\phi > \phi_c$ образуется бесконечный кластер, который растет и поглощает более мелкие кластеры. При $\phi = \phi_c$ кластеры начинают объединяться с образованием “бесконечных” кластеров.

Свойства таких систем имеют ступенчатый характер в зависимости от соотношения компонентов (рис. 5). На первом этапе, как правило, происходит монотонный рост, а затем скачкообразное изменение свойства (на 2–4 порядка). Перегиб на

кривой, при котором наблюдается скачок, называется порогом перколяции (протекания) и характеризуется величиной критического содержания проводящего компонента ϕ_c . Участки бесконечного кластера делятся на скелет и мертвые концы, которые не дают вклад в электропроводность системы.

Используя первые производные изменения сопротивления от параметров экспозиции определяли параметры протекания изучаемых пленок и оценивали влияние на них параметров активного наполнителя.

Максимальный отклик сенсорных пленок, установленный из зависимостей скорости изменения сопротивления от времени контакта с водно-солевым раствором (рис. 6), сдвигается по времени для систем № 2 и 3, удлиняясь для них в 7–10 раз.

Гидродатчики могут реагировать не только на первые признаки протечек в виде появления капель воды, микротечей, движения фронта увлажнения по поверхности, с которой соприкасается гидросенсор, но и на изменения относительной влажности воздуха, которые при значительной амплитуде колебаний могут сформировать сравнимое воздействие и стать причинами ложных срабатываний данных систем [12]. Для избежания ложных или преждевременных срабатываний необходимо иметь возможность влиять на критические влагосодержания при которых влагочувствительный элемент переходит в проводящее состояние.

Изменение отклика изучаемых пленок в зависимости от их влагосодержания (рис. 7) полученное для изучаемых систем позволяет заключить о

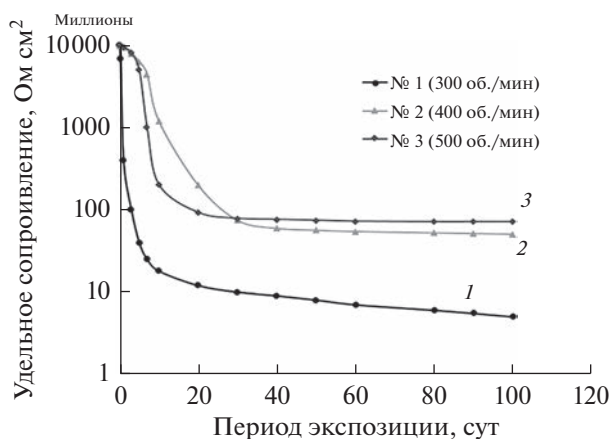


Рис. 3. Зависимость сопротивления изучаемых пленок от времени экспозиции в водно-солевом растворе. Толщина пленок — 500 мкм, экспозиция в 3 мас. % растворе NaCl. Минимальное сопротивление: № 1 — 5×10^6 Ом см², № 2 — 5.1×10^7 Ом см², № 3 — 7.1×10^7 Ом см².

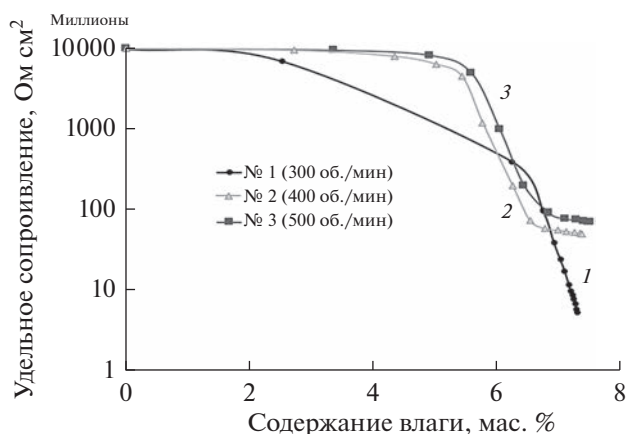


Рис. 4. Зависимость сопротивления изучаемых пленок от их влагосодержания. Толщина пленок — 500 мкм, экспонирование в 3 мас. % растворе NaCl. Пороговое влагосодержание: № 1 — 1.4 мас. %, № 2 — 4.3 мас. %, № 3 — 4.9 мас. %.

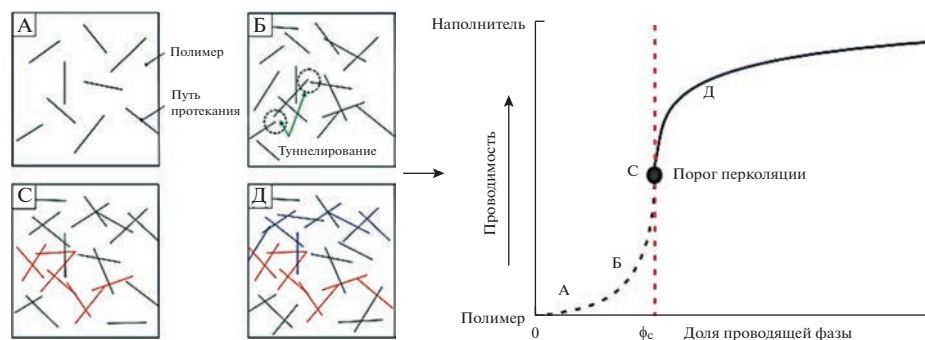


Рис. 5. Перколяционный процесс в наполненных средах. (А – отсутствие путей переноса, отдельные проводящие кластеры, Б – формирование переноса туннелированием, снижение барьерных затруднений, С – формирование путей переноса при достижении пороговых значений доли проводящей фазы, Д – максимизация переноса с ростом доли проводящей фазы).

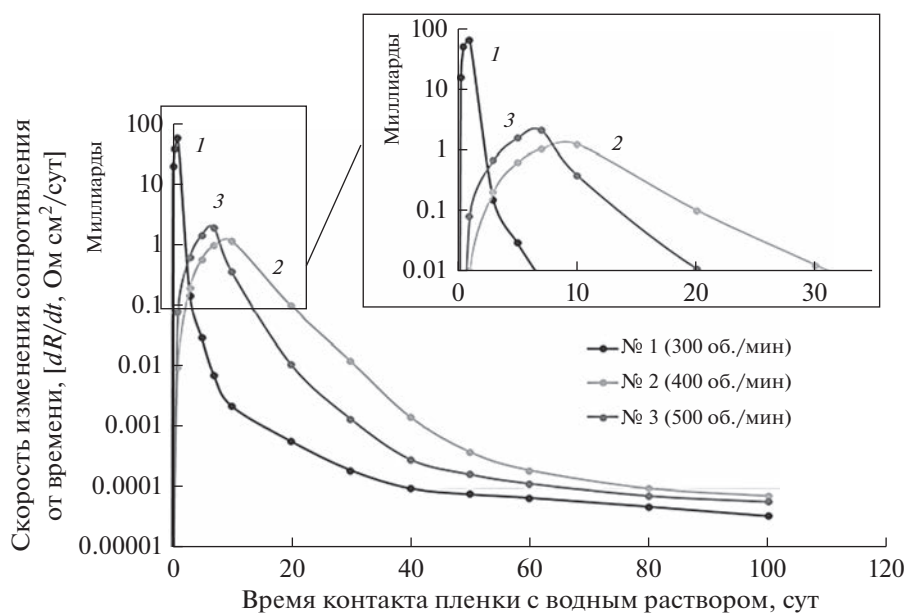


Рис. 6. Изменение отклика изучаемых пленок во времени. Толщина пленки 500 мкм. Максимальный отклик (через): № 1 – 1 сутки, № 2 – 10 суток, № 3 – 7 суток.

значительном влиянии размера активного наполнителя на параметры такого перехода.

Так для системы № 1 с самыми крупными частицами переход в проводящее состояние затянут, и, имеет диапазон от 3.8 до 5.3 мас. % (среднее значение 4.6 мас. %), тогда как для систем № 2 и 3 данный переход более резок и протекает при больших значениях влагосодержания (увеличение влагосодержания протекания для системы № 2 на 24%, для системы № 3 – на 31% относительно системы № 1).

В работе [13], при обработке экспериментальных данных по обменной емкости и влагоемкости в рамках теории перколяции, предложен метод расчета объемной доли проводящей фазы в ионо-

обменных материалах. Для этого использовали следующую формулу:

$$\omega = Q_{\text{dry}} M \omega_{\text{КУ-2}} (1 - W) + W, \quad (4)$$

где W – влагосодержание эпоксидно-полиэлектrolитного композита, $\omega_{\text{КУ-2}}$ – массовая доля смолы КУ-2 в сухом композите, Q_{dry} – обменная емкость смолы в расчете на сухой ионит (ммоль/г_{dry}).

Итоговые сравнительные характеристики изучаемых сенсорных пленок приведены в табл. 3.

Полученные значения критических объемных долей проводящих фаз хорошо согласуются с предсказываемым теорией, а их близкие по величине значения соответствуют равным долям ионита в сухих покрытиях и близким значениям

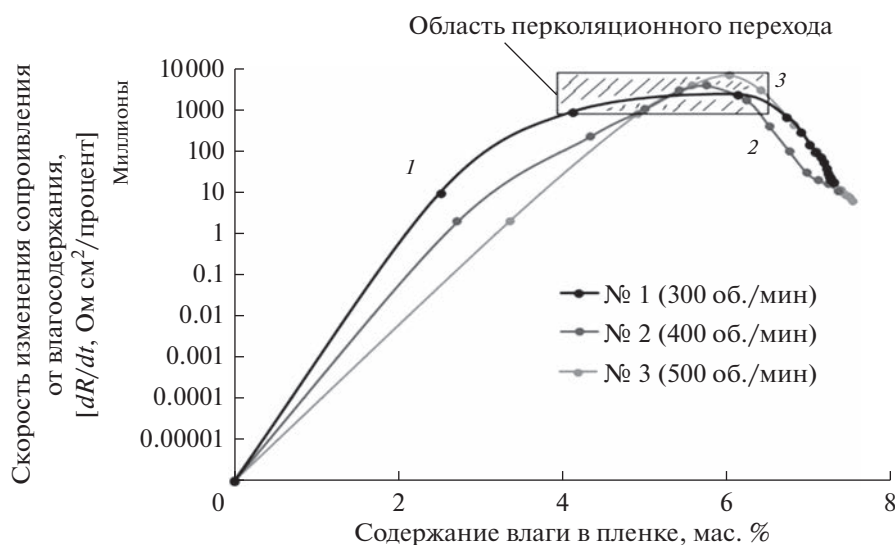


Рис. 7. Изменение отклика изучаемых пленок от влагосодержания (толщина 500 мкм), критическое влагосодержание протекания (перколяции): № 1 — 4.6 мас. %, № 2 — 5.7 мас. %, № 3 — 6.0 мас. %.

Таблица 3. Характеристики полученных влагочувствительных систем

Система	№ 1	№ 2	№ 3
Пороговое влагосодержание срабатывания (мертвая зона), (W , мас. %)	1.4	4.3	4.9
Относительная чувствительность, (S , Ом см ² /процент)	3.5×10^3	6.5×10^2	5.4×10^2
Критическая доля проводящей фазы*, (ϕ_c , о.д.)	0.29	0.32	0.33

* Теоретическое значение критической доли проводящей фазы для порога перколяции составляет 0.33 (для перекрывающихся сферических частиц).

влагосодержания материалов в состоянии полного насыщения. Несколько меньшее значение для системы № 1 обусловлено меньшей дисперсностью наполнителя, что приводит к раннему формированию пути переноса, однако не тождественному более раннему по времени наступления перколяционному переходу.

Таким образом, варьирование размера частиц активного наполнителя в сенсорном покрытии создает возможность направленного изменения их эксплуатационных характеристик, позволяя модулировать как величину мертвой зоны, так и чувствительность сенсорных элементов. Так пленки с меньшей дисперсностью наполнителя могут быть использованы при мониторинге состояния поверхности находящихся в условиях агрессивных влажных атмосфер, тогда как пленки с более дисперсным наполнителем целесообразней использовать для контроля условий формирования подпленочной коррозии в речных, морских или подземных условиях. При этом возможно создание контроллеров, защищенных от ложных срабатываний по причине колебания уровней влаги во внешней среде.

Полученные данные свидетельствуют о влиянии на сенсорные и эксплуатационные характеристики пленок с помощью варьирования размера частиц активного наполнителя-полиэлектролита, от которого зависит гисторный отклик системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучаемые системы “эпоксид—КУ 2-8—Ni²⁺” являются влагочувствительными элементами перколяционного типа, электрический отклик которых зависит от формирования путей переноса после достижения пороговых значений влагосодержания в их объеме. Показано, что различия в условиях механической обработки (фракционном составе) сульфокатионита обуславливают изменения в динамике гидратации, проницаемости и особенностях сенсорного отклика полученных композиционных пленок. На их основе могут быть созданы гисторные элементы саморегулируемых покрытий для мониторинга и защиты от факторов окружающей среды объектов технической инфраструктуры с возможностью регулирования периода резистивного отклика.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 19-43-230008 р_а и Администрации Краснодарского края с использованием оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета, уникальный идентификатор RFMEF159317X0008.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mustafin F.M.* // Pipeline corrosion protection. 2007. V. 2. P. 220.
2. *Maocheng Yan, Shuang Yang, Cheng Sun, et al.* // Corrosion Science. 2015. V. 93. P. 27–38.
3. *Momber A.W., Plagemann P., Stenzel V.* // Int. J. Adhes. Adhes. 2016. V. 65. P. 96–101.
4. *Frankfurt: European Federation of Corrosion and The Institute of Materials by Maney Publishing.* Edited by Fedrizzi L., Fürbeth W., Montemor F. // 2011. P. 20–26.
5. *Panyushkin V., Petrov N., Sokolov M. et al.* // Handbook of Ecomaterials. Springer, Cham. 2019. P. 3291–3301. https://doi.org/10.1007/978-3-319-68255-6_58
6. *Петров Н.Н., Коваль Т.В., Шельдешов Н.В. и др.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 1. С. 96–102.
7. *Петров Н.Н., Грищун Д.В., Козинкин А.В. и др.* // Сборник научных трудов XVII Международной конференции. 2020. С. 50–51.
8. *Петров Н.Н., Фалина И.В., Горохов Р.В. и др.* Патент РФ № 2541085. Б. И. 2015.
9. *Петров Н.Н., Фалина И.В., Горохов Р.В. и др.* Патент РФ № 2578243. Б. И. 2016.
10. *Knauth P., Di Vona M. L.* // Energy Research. 2014. V. 2. P. 1–5.
11. *Alamusi, Ning Hu, Hisao Fukunaga, et al.* // Sensors. 2011. V. 11. P. 10691–10723. <https://doi.org/10.3390/s111110691>
12. *Кондратенко В.С., Rogov A.Ю., Андреев Н.М. и др.* // Сборник докладов: Российская научно-техническая конференция с международным участием. Информатика и технологии. Инновационные технологии в промышленности и информатике. 2019. Издательство: МИРЭА - Российский технологический университет (Москва). С. 30–43.
13. *Berezina N.P., Karpenko L.V.* // Colloid J. 2000. V. 62. № 6. P. 749–757.