

О. Л. Залесова, О. В. Ярославцева, А. С. Соловьёв,
В. М. Рудой

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛИЯНИЯ ОБЪЕМНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПИГМЕНТА НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНОГО ПОКРЫТИЯ

Ключевые слова: импедансная спектроскопия, эпоксидные покрытия, структурные свойства, перколяционные кластеры.

Методом импедансной спектроскопии исследованы эпоксидные покрытия на стальной основе с различной концентрацией кварцевого наполнителя. Получены годографы импеданса исследованных систем, предложены эквивалентные схемы для аппроксимации экспериментальных данных. Показана связь параметров эквивалентных схем с фрактальной размерностью перколяционных кластеров, образующихся при проникновении электролита по дефектам покрытия. Установлено наличие двух типов перколяционных структур, обусловленных дефектами в связующем и дефектами на границах связующего и наполнителя. Обнаружены три пороговые концентрации наполнителя. Значение последней концентрации совпадает с критической объемной концентрацией наполнителя, полученной независимым методом.

Key words: EIS, epoxy coating, structural properties, percolation clusters.

Epoxy coatings containing different concentration of quartz pigment on steel substrate were studied by EIS. Equivalent circuits were offered for approximation of experimental EIS spectra. Relationship of equivalent circuits' elements with fractal dimension of percolation clusters formed at electrolyte penetration along coatings imperfections was obtained. Two types of percolation structures were revealed: one of them referring to binder imperfections, the other concerning with defects on the boundaries between binder and pigment's particles. Three critical concentrations of pigment were found. The value of the last has coincided with critical volume concentration of pigment estimated by independent method.

Введение

В реакционных массах, которые используются в качестве связующих для изготовления лакокрасочных покрытий, еще на стадии полимеризации возникает множество дефектов [1]. Дефекты, объединяясь в кластеры, приводят к образованию каналов, имеющих фрактальную структуру. Впоследствии эти каналы служат проводниками паров и влаги. Характер проникновения агрессивных компонентов к поверхности защищаемого металла соответствует механизму протекания, описываемому теорией перколяции [2]. Степень заполнения объема покрытия перколяционным кластером определяет его фрактальную размерность. Чем выше фрактальная размерность, тем плотнее перколяционный кластер заполняет объем покрытия.

Дефектность покрытия, обуславливающая его проницаемость для коррозионно-активных компонентов среды, зависит также от разного рода включений в виде наполнителя, пигмента или других составляющих. В частности, на проницаемость покрытий большое влияние оказывает содержание пигментов и наполнителей. При достижении некоторого порогового (критического) значения объемной концентрации пигмента (КОКП) проницаемость резко возрастает [3]. Известны методы определения КОКП [4], однако лабораторных методов, которые позволили бы оценить степень влияния наполнителя на структуру покрытия по мере изменения его концентрации, практически, не существует. При определенных концентрациях частицы пигмента могут вызвать торможение переноса веществ через пленку за счет повышения жесткости молекулярных цепей и уменьшения скорости релаксационных процессов. Провоцируя возникновение новых каналов по гра-

ницам зерен наполнителя, они одновременно разрушают каналы, образованные за счет дефектов в связующем. Каналы-проводники, образованные по разным механизмам, различаются транспортными свойствами, степенью влияния на адгезию и показатели прочности покрытия. В связи с этим важно знать не только величину концентрации пигмента, но и характер заполнения им объема покрытия.

Целью работы является использование импедансной спектроскопии для оценки структурных свойств эпоксидного покрытия. Этот метод может оказаться полезным при определении пороговых значений объемной концентрации пигмента (ОКП), которые влияют на проницаемость, адгезию и механические характеристики полимерных покрытий.

Объекты исследования и результаты эксперимента

Измерение импеданса проводили на приборе Solartron 1280С в диапазоне частот от 2 Гц до 20 кГц в прижимной электрохимической ячейке [5]. Рабочий электрод представлял собой стальную пластину с эпоксидным покрытием смолой Epikote толщиной 60-70 мкм с разной концентрацией наполнителя. В качестве наполнителя использовали кварцевый порошок удельной поверхностью $1 \text{ м}^2/\text{г}$ и плотностью $2,65 \text{ кг/дм}^3$. ОКП наполнителя варьировали от 0 до 30% (табл. 1). Рассчитанное по методике [4] значение КОКП составило 25,03%.

Измерения проводили в 3% водном растворе NaCl при комнатной температуре. Интервал между измерениями составлял одни сутки. Весь процесс занимал трое или четверо суток, в течение которых образец непрерывно находился в растворе. Рабочая поверхность электрода представляла собой круг

площадью 2 см^2 , электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод, а вспомогательным электродом – платина.

Таблица 1 - Эпоксидные покрытия с кварцевым порошком

Образец	ОКП, масс. %
1	0,00
2	4,51
3	9,60
4	15,40
5	22,07
6	25,02
7	29,82

Следует отметить, что из-за высокого сопротивления покрытий наблюдался довольно большой разброс данных при низких частотах. Однако общая форма годографа хорошо просматривалась (рис. 1).

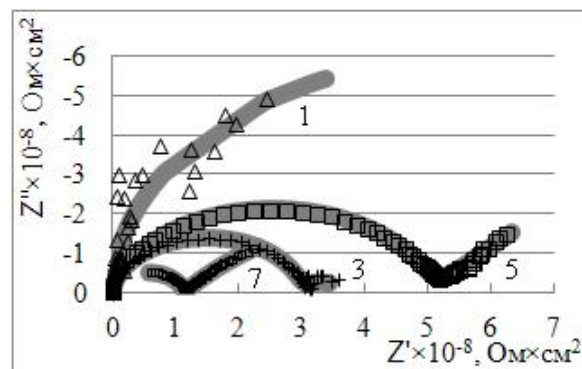


Рис. 1 - Годографы образцов покрытий 1, 3, 5 и 7 после выдержки в растворе в течение одних суток. Точки – эксперимент, линии – расчет по эквивалентным схемам (рис. 2) с параметрами, приведенными в таблице 2

Таблица 2 – Значение параметров элементов эквивалентных схем (рис. 2) для годографов импеданса исследованных образцов

Образец	Время выдержки, сут	Значения параметров					
		$T1, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{P1}$	$P1$	$R1, \text{Ом} \cdot \text{см}^2$	$T2, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{P2}$	$P2$	$R2, \text{Ом} \cdot \text{см}^2$
1	1	$5,5 \cdot 10^{-11}$	1	$1,2 \cdot 10^9$	-	-	-
2	1	$3,4 \cdot 10^{-10}$	0,9	$5,8 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	1	$1,1 \cdot 10^8$
3	1	$1,5 \cdot 10^{-7}$	0,7	$7,8 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	0,9	$3,0 \cdot 10^6$
4	1	$1,7 \cdot 10^{-7}$	0,9	$4,1 \cdot 10^7$	$3,7 \cdot 10^{-10}$	0,9	$7,0 \cdot 10^7$
5	1	$2,9 \cdot 10^{-10}$	0,9	$5,0 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	0,5	-
6	1	$2,8 \cdot 10^{-6}$	0,4	$2,0 \cdot 10^5$	$6,2 \cdot 10^{-10}$	0,8	$2,6 \cdot 10^5$
	2	$7,2 \cdot 10^{-6}$	0,4	$7,2 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	0,8	$1,8 \cdot 10^5$
	3	$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,3	$5,1 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	0,8	$1,4 \cdot 10^5$
7	1	$1,2 \cdot 10^{-6}$	0,6	$8,7 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	0,9	$1,1 \cdot 10^5$

На основании данных, приведенных на рис. 1 можно отметить, что с увеличением содержания наполнителя существенно изменяется как форма годографа, так и значения импеданса. По мере выдержки образцов в агрессивной среде, наблюдается уменьшение составляющих импеданса, но форма годографа сохраняется. Это свидетельствует о том, что несмотря на влагонеполнение покрытия, коррозионный процесс на стальной пластине еще не вносит существенных изменений в электрохимическое поведение исследуемой системы.

Для исследованных покрытий вне зависимости от времени выдержки в растворе NaCl характерны более высокие значения и активной, и реактивной составляющих импеданса в отсутствие наполнителя и при его малом содержании.

Анализ результатов

Для аппроксимации экспериментальных годографов импеданса были использованы эквивалентные схемы, представленные на рис. 2.

Схема на рисунке 2 (связующее и наполнитель) соответствует электрохимическому поведению

гетерофазной системы [6, с. 260]. При этом полагали, что первое звено отвечает электрическому поведению полимерного связующего, а второе наполнителю и границам раздела двух диэлектриков. При такой интерпретации в схеме, описывающей импеданс лакового покрытия, не содержащего наполнителя, второе звено в схеме должно отсутствовать.

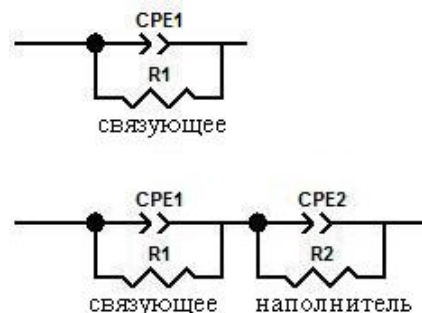


Рис. 2 - Эквивалентные схемы для описания годографов импеданса покрытий: связующего и наполнителя. CPE – элемент постоянной фазы, R – активная составляющая импеданса

В эквивалентных схемах имеются элементы постоянной фазы, которые используют для описания свойства системы с распределенными параметрами:

$$Z_{CPE} = T^{-1} \cdot (j \cdot \omega)^{-P}, \quad (1)$$

где T – фактор пропорциональности, P – экспоненциальный показатель, определяющий фазовое отклонение.

Физическим аналогом системы с распределенными параметрами в рассматриваемом случае являются каналы-проводники, пронизывающие покрытие. Поскольку свойства каналов различной природы различаются, то описывают их разные звенья эквивалентной схемы.

Расчет параметров эквивалентных схем проводили с помощью программы ZView фирмы Solartron. Численные значения параметров представлены в таблице 2.

Каналы, в которые проник раствор электролита, по своим структурным характеристикам соответствуют перколяционным кластерам. В отсутствие наполнителя эпоксидное связующее представляет собой достаточно однородную среду. Элемент CPE1 соответствует сосредоточенной емкости, параметр P_1 равен единице (табл. 2). Для наполненного покрытия показатель степени в (1), для Z_{CPE1} , в зависимости от содержания кварцевого порошка, изменяется в широких пределах, отражая как реактивные, так и активные свойства системы, а импеданс Z_{CPE2} в большей мере соответствует емкостному поведению. Подобный характер изменений объясняется исходя из гипотезы, что при введении в полимерное покрытие наполнителя проникновение электролита происходит дополнительно по границам частиц пигмента с полимерной матрицей. Соответственно в наполненном покрытии природа каналов-проводников и их кластеризация изменяются и становятся зависимыми от концентрации наполнителя и его распределения в объеме. При этом следует ожидать перераспределения вклада каждого звена (рис. 2) в общий импеданс системы, что и подтверждается экспериментально.

В то время, как активные сопротивления и первого звена, описывающего связующее, и второго, соответствующего границе раздела наполнитель - связующее, при увеличении концентрации наполнителя изменяются совершенно одинаково (рис. 3, вспомогательная ось), изменение импедансов Z_{CPE} , как особенно чувствительных к природе материалов, образующих границы, не тривиально. Вначале при введении кварца происходит небольшое уменьшение Z_{CPE1} и возникает импеданс Z_{CPE2} , который обусловлен вкладом границ наполнитель – связующее. При увеличении концентрации наполнителя до 10% импеданс Z_{CPE1} падает (рис. 3, основная ось), что вероятно связано с резким ростом дефектности структуры связующего и повышением вклада в общую проводимость границ связующее-связующее. Увеличение количества дефектов связующего приводит также к уменьшению сопротивления (рис. 3, вспомогательная ось). При дальнейшем наполнении пленки кварцевым порошком на-

блюдается рост импеданса Z_{CPE1} и снижение импеданса Z_{CPE2} , что объясняется уменьшением вклада в проводимость границ связующее-связующее и ростом вклада границ с кварцем вследствие изменения

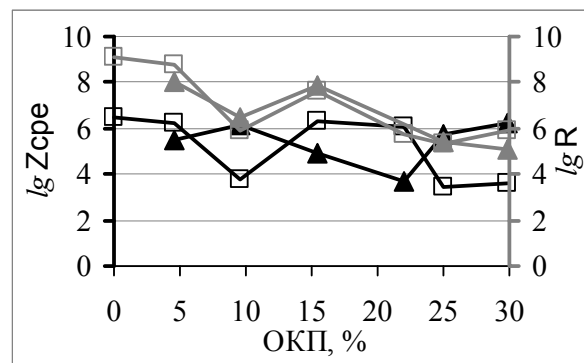


Рис. 3 - Изменение значений параметров эквивалентных схем покрытий (рис. 2) при различной концентрации кварцевого порошка после двух суток выдержки: по основной оси черного цвета Z_{CPE} ($\text{Ом} \cdot \text{см}^2$)- модуль импеданса элемента постоянной фазы при 1000 Гц, по вспомогательной оси серого цвета R ($\text{Ом} \cdot \text{см}^2$). Квадраты – элементы первого звена, треугольники – второго звена

их концентрации (концентрация границ связующее-связующее падает, а концентрация границ пигмент - связующее растет). Максимальный вклад границ кварц - эпоксидное связующее наблюдается при ОКП 22%. Этому содержанию наполнителя соответствует фрактальный кластер на пороге протекания. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителя приводит к тому, что проницаемость покрытия вновь будет определяться преимущественно дефектами связующего, но уже вследствие образования сквозных пор при достижении КОКП.

Кластеры дефектов, образующие каналы-проводники как в связующем [1], так и по границам раздела наполнитель-связующее [7], могут иметь фрактальную структуру. Существуют различные способы расчета фрактальной размерности по результатам измерения импеданса [8]. Для рассматриваемого случая применима модель проводящих кластеров, описанная в работе С. Лиу с соавторами [9], связывающая показатель степени P в выражении (1) с фрактальной размерностью кластера (D_f):

$$D_f = 3 - P \quad (2)$$

На рис. 4 представлены результаты расчета фрактальных размерностей по соотношению (2). В зависимости от состава покрытия фрактальные размерности проводящих кластеров в связующем и по границам наполнитель-связующее изменяются антибатно. Коэффициенты парной корреляции между содержанием связующего и фрактальной размерностью D_{f1} , и между содержанием наполнителя и D_{f2} имеют разные знаки и равны, соответственно, $-0,70$ и $+0,57$.

При ОКП 15% наблюдается заметный спад фрактальной размерности проводящего кластера в связующем. Вероятно, он обусловлен нарушением

структуры проводящих кластеров в связующем за счет внедрения достаточно большого количества наполнителя. Это, первая пороговая концентрация наполнителя, которая характеризует разрушение каналов обоих типов.

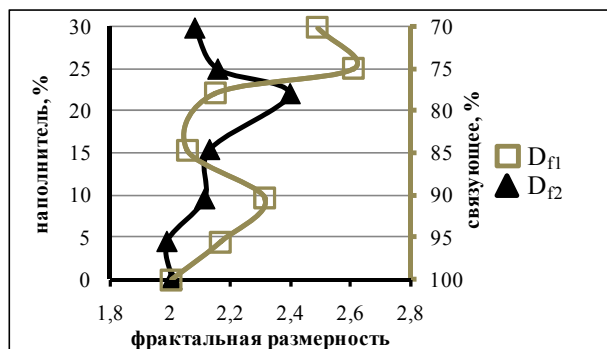


Рис. 4 - Изменение фрактальной размерности кластеров, образованных связующим (D_{f1}) и наполнителем (D_{f2})

При ОКП 22% достигает максимума фрактальная размерность кластеров, образованных границами наполнитель-связующее. При этом фрактальная размерность кластеров в связующем, напротив, становится минимальной. Очевидно, эта концентрация является порогом протекания по кластерам с участием наполнителя. По достижении этой ОКП проницаемость покрытия обеспечивается протеканием по двум бесконечным кластерам: образованного дефектами связующего и сформированного частицами наполнителя.

В области ОКП 25% имеется второй максимум на кривой D_{f1} . Вероятно, он соответствует протеканию по перколяционному кластеру, образованному сквозными порами (макроефектами связующего), возникающему при нарушении сплошности пленкообразующего из-за его недостаточного коли-

чества для смачивания всех частиц наполнителя, т.е. при превышении КОКП.

Выводы

Таким образом, на основе анализа концентрационных зависимостей фрактальных размерностей и изменения импедансов постоянной фазы $Z_{СРЕ}$, установлено возникновение в объеме покрытия двух перколяционных структур и трех значений пороговых концентраций. Представление о взаимопроницающих перколяционных кластерах оказывается весьма полезным для определения допустимых концентраций наполнителя, предопределяющих механизм проницаемости полимерных покрытий.

Литература

- 1 И.В. Долбин, Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков, *Структурная стабилизация полимеров: фрактальные модели*. Академия Естествознания, Москва, 2007. 328 с.
- 2 Е. Федер, *Фракталы*. Мир, Москва, 1991. 260 с.
- 3 А.Д. Яковлев *Химия и технология лакокрасочных покрытий: Учебник для вузов*. ХИМИЗДАТ, Санкт-Петербург, 2003. 384 с.
- 4 Т.Брок, М. Гротеклаус, П. Мишке, *Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям*. Пейнт-Медиа, Москва, 2004. 548 с.
- 5 Т.Н. Останина, В.М. Рудой, О.В. Ярославцева, А.С. Соловьев, О.Ю. Субботина, С.И. Докашенко, *Электрохимия*. **10**. 10. 1182-1187 (2004).
- 6 E. Barsoukov, J.R. MacDonald *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. Second Edition*. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, 2005. 595 p.
- 7 В.М. Рудой, С.В. Алтынов, Т.Н. Останина, Л.П. Юркина, А.С. Соловьев, *Защита металлов*. **35**. 5. 1-2 (1999).
- 8 Я.Л. Кобелев, Дисс. канд. физ.-мат. наук, Уральский Государственный Университет им. А.М. Горького, Екатеринбург, 2001. 156 с.
- 9 S.H. Liu, T. Kaplan, L.J. Gray *Theory of the AC response of rough interfaces. In Fractals in Physics*. Edited by L. Pietronero and E. Tosatti, 1986, p. 543-552.

© О. Л. Залесова - асп. каф. технологии электрохимических производств, ФГАОУ ВПО "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина", ozall@el.ru; О. В. Ярославцева - к.х.н., доцент той же кафедры; А. С. Соловьев - к.х.н., начальник лаборатории ЛКМ и КИ, ЗАО НПХ ВМП; В. М. Рудой - д.х.н., проф. каф. технологии электрохимических производств, ФГАОУ ВПО "Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина".

© O. L. Zalesova - -- undergraduate Department of Technology of Electrochemical Production, Ural federal university of the name of the first President of Russia B.N.Eltsina, ozall@el.ru; O. V. Yaroslavtseva - Candidate Chem. Sciences, associate professor the same department; A. S. Solovyev - Candidate Chem. Sciences, Head of the lab; V. M. Rudoi - Dr. Chem. Sciences, prof. Department of Technology of Electrochemical Production, Ural federal university of the name of the first President of Russia B.N.Eltsina.