

Володимир ОГЕНКО, Любов ДУБРОВІНА

ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ СТАЛІ З ГРАФЕНОВМІСНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ КЛЕЇВ

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України
просп. Академіка Палладіна 32/34, 03680, Київ, Україна. E-mail: vladimir.ogenko@gmail.com*

Volodymyr OGENKO, Liubov DUBROVINA

PROTECTIVE COATINGS FOR STEEL FROM GRAPHENE-CONTAINING GLUE COMPOSITES BASED ON ADHESIVES

*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine
32/34 Akademik Palladin avenue, Kyiv, 03680, Ukraine. E-mail: vladimir.ogenko@gmail.com*

ABSTRACT

In this work, industrially produced PVAc and Clear RTV Silicone adhesives (sealant) were used as a polymer base for protective coatings against corrosion. The filler was an N-containing graphene-like nanosized material. Composites were prepared by mixing glue and an alcohol suspension of graphene with a concentration of 0.55 g/dm³ in a ratio of 1:1 by volume and applied to a defatted steel plate. The thickness of the composite coating was 20 μm. The protective ability of the coating (PAC) was determined by the drop method as the time until the color of the coating area under the drop of the control solution changes to red. The control solution consisted of 40 ml of a 0.5M CuSO₄ solution, 20 ml of 10% NaCl solution and 0.8 ml of 0.1N HCl solution. It was found that the PAC for uncoated steel is 105 s, and for pure PVAc adhesive - 17 s. For a PVAc coating with graphene, the PAC is 30 min, i.e. corrosion resistance increased by 17 times. Protective coatings made of Clear RTV Silicone sealant and its composite with graphene do not give the red color under the influence of a control solution. On the protective coating of pure sealant a friable substance is formed, which is easily removed mechanically together with the protective coating. Colorless crystals of NaCl and blue - CuSO₄ are formed on the surface of the graphene-containing protective coating. These crystals are easily removed from the surface of the coating, leaving it intact.

KEY WORDS: *polymer adhesives, polymer composites, protective coatings, graphene.*

ВСТУП

Захист від корозії залишається однією з актуальних проблем сучасності, тому що завдяки корозійним дослідженням можна підвищити надійність матеріалів, зменшити економічні втрати на ремонт і заміну обладнання, а також є можливість зберегти природні ресурси. Відзначимо, що, оскільки, універсальних методів захисту від корозії ще не існує, найбільш широко використовують метод нанесення захисних покриттів. Існуючі захисні матеріали розрізняються як за призначенням, властивостями, так і за складом основних інгредієнтів. Більшість захисних матеріалів і покриттів представляють собою досить складні полімерні композити [1].

Основними вимогами до полімерних композитів є міцність, адгезія до матеріалу конструкції, тепло- і морозостійкість, стійкість до дії робочого середовища та т.п., багато з цих факторів забезпечує наявність наповнювачів у полімерному в'язучому.

В даний час матеріал графен - одна з алотропних форм вуглецю - знаходить все нові області практичного використання завдяки своїм унікальним властивостям: висока механічна міцність (по міцності перевершує алмаз), гнучкість (є більш гнучким, ніж силіцій), непроникність для більшості газів і рідин [2]. Наприклад, за допомогою графену можна поліпшити фізико-механічні характеристики полімерів [3], використовувати для нанесення на поверхню металів як захисне покриття – корозійна стійкість міді зростає у 7-15, а ніколу – у 20 разів [4], але це використання лімітовано складністю нанесення графенового покриття – досі

немає обладнання для обробки більш-менш великих конструкцій. Краще використовувати графен як наповнювач для антикорозійних полімерних покриттів, для одержання яких існують добре розроблені технології [5, 6].

Метою даної роботи було вивчення корозійної стійкості сталі з захисним покриттям з графеновмісних клейових композитів.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Для одержання полімерних композитів як в'язуче використовували промислово виготовлені клеї ПВА та Clear RTV Silicone (герметик). Як наповнювач використовували N-вмісний графеноподібний нанорозмірний матеріал у формі спиртової суспензії з концентрацією графену $0,55 \text{ g/dm}^3$. Вихідним матеріалом для синтезу слугував N-вмісний терморозширений графіт, який зазнав впливу дугового розряду (30 - 60 А) у водному середовищі. Графеноподібний матеріал являє собою порошок з лусочок розміром 1-100 μm та товщиною 0,34-20 nm. Гідрофобну частину цього порошку концентрували у спирті [7].

Графеновмісні клейові композити готували змішуванням спиртової суспензії графену та клею у співвідношенні 1:1 за об'ємом. Перемішування проводили протягом 2-3 min за кімнатної температури. Після цього отриманий композит використовували для нанесення на сталеву пластинку. Плівку захисного покриття висушували при кімнатній температурі протягом 1 доби. Сталеві пластинки було виготовлено з холоднокатаної сталі (Audit Cold Rolled Steel 0.032"), перед нанесенням покриття їх знежирювали ацетоном і етиловим спиртом. Товщина захисного покриття складала 20 μm .

Товщину захисного покриття вимірювали мікрометром МК. Мікрофотографії одержували з допомогою мікроскопу МБС-10, обладнаного відеокамерою з комп'ютерним управлінням.

Для оцінки захисної здатності покриттів використовували крапельний метод. На пластинку з покриттям наносили краплю контрольного розчину, що містить 40 ml 0,5 M розчину CuSO_4 , 20 ml 10% розчину NaCl та 0,8 ml 0,1 N розчину HCl (електроліт). Захисну здатність покриття (ЗСП) визначали як час до зміни кольору ділянки покриття під краплею до червоного кольору [8].

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Сталева пластинка сіра, а захисні графеновмісні покриття мають чорний колір. Після дії краплі контрольного розчину на поверхні сірої сталеві пластинки утворюється суцільна пухка червона пляма металевого Купруму. На рис. 1 наведено мікрофотографії результатів випробування сталеві пластинки на стійкість до дії контрольного розчину після повного висихання його краплі, з якого видно, що вся поверхня пластинки під краплею зазнала корозії.

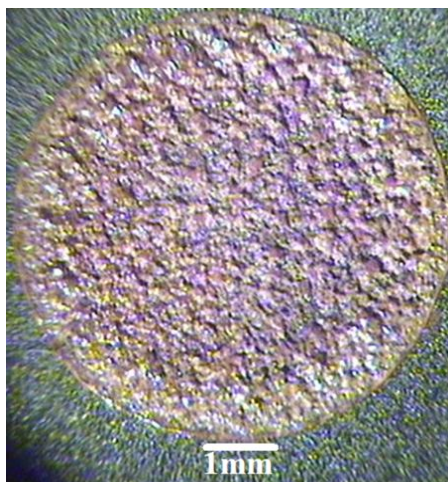


Рис. 1. Мікрофотографія результатів випробування сталеві пластинки на стійкість до дії контрольного розчину після його повного висихання.

Fig. 1. Microphotograph of the test results of the steel plate for resistance to the control solution after its complete drying.

Для виготовлення захисних полімерних композитів було обрано промислові клеї, що мають різну полімерну складову та відрізняються наявністю розчинника або не мають його. Клей ПВА являє собою дисперсію полівінілацетату (PVAc) у воді з доданням як емульгатору полівінілового спирту (PVON). Після видалення води утворюються плівки PVAc, які мають відмінні характеристики по міцності, прозорості, газонепроникності, вони не мутніють і мають антистатичні властивості, а також стійкі до дії жирів, олій та мастил. Недоліком цього клею є наявність у складі PVON, який являється водорозчинним компонентом [9].

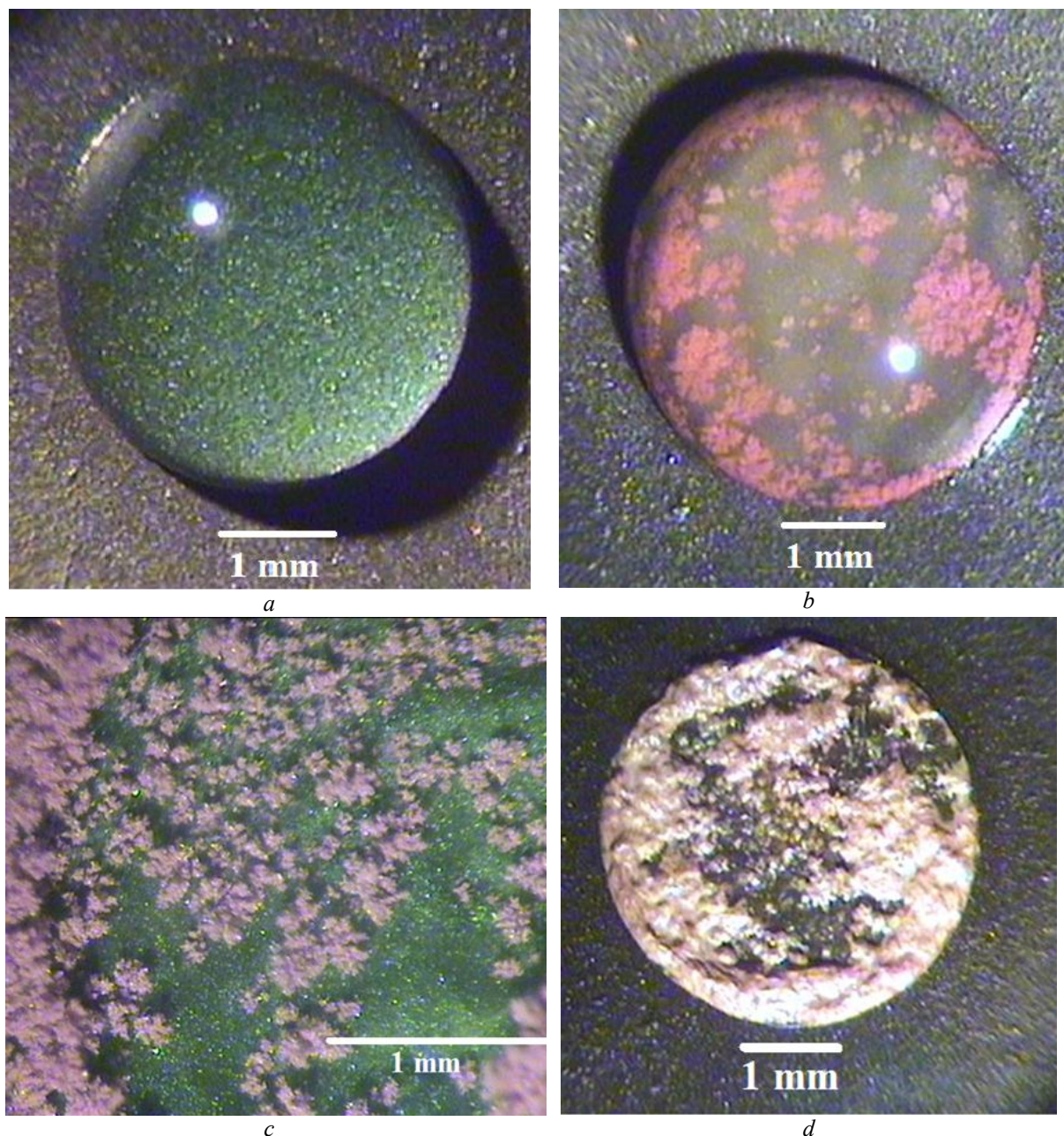


Рис. 2. Мікрофотографії результатів випробування захисного покриття сталевій пластинки графеновмісним композитом на основі ПВА на стійкість до дії контрольного розчину: *a* – крапля контрольного розчину на покритті відразу після нанесення; *b, c* - крапля контрольного розчину на покритті через 1h після нанесення; *d* - крапля контрольного розчину на покритті після висихання.

Fig. 2. Microphotographs of the test results of the protective coating of the steel plate with the graphene-containing PVAc-based composite resistance to the control solution: *a* - a drop of the control solution on the coating immediately after application; *b, c* - a drop of the control solution on the coating 1h after application; *d* - a drop of the control solution on the coating after drying.

На рис. 2 наведено мікрофотографії результатів випробування покриття з графеновмісного композиту на основі ПВА на стійкість до дії контрольного розчину. Як видно з наведених даних, графеновмісні захисні покриття під дією контрольного розчину руйнуються частково – поряд з пухкими мідними утвореннями спостерігаються неушкоджені корозією ділянки покриття, які зберігають чорний колір (рис. 2, *b - d*).

В таблиці 1 наведено результати дослідження стійкості покриттів до корозії під дією контрольного розчину. Як видно з таблиці, покриття тільки з ПВА зменшує стійкість сталі до корозії майже в 6 разів. В той же час графеновмісне покриття з композиту на основі ПВА збільшує стійкість сталі до корозії в 17 разів. Зменшення стійкості сталі при нанесенні чистого клею ПВА, ймовірно, обумовлено руйнуванням пасивного оксидного захисного шару на поверхні сталі під дією компонентів клею.

Таблиця 1. Склад та захисна здатність покриттів з графеновмісного композиту на основі ПВА
Table 1. Composition and protective ability of PVAc based graphene-composite coatings

Зразок	Склад покриття	ЗСП
1	-	105 s
2	Клей ПВА	17 s
3	Графеновмісний композит на основі ПВА	30 min

Силіконові герметики використовують для захисту поверхні конструкції від впливу різних середовищ, у тому числі вологи, світла, озону і кисню повітря, причому вони корозійно інертні до контактуючих з ними поверхонь. Герметик Clear RTV Silicone складається з низькомолекулярного рідкого диметилсилоксанового каучуку, що перетворюється в еластичний матеріал після холодної вулканізації під впливом каталізатору метилтриацетоксисилану, який під дією вологи повітря зшиває макромолекули полідиметилсилоксану по кінцевим ОН-групам [10].

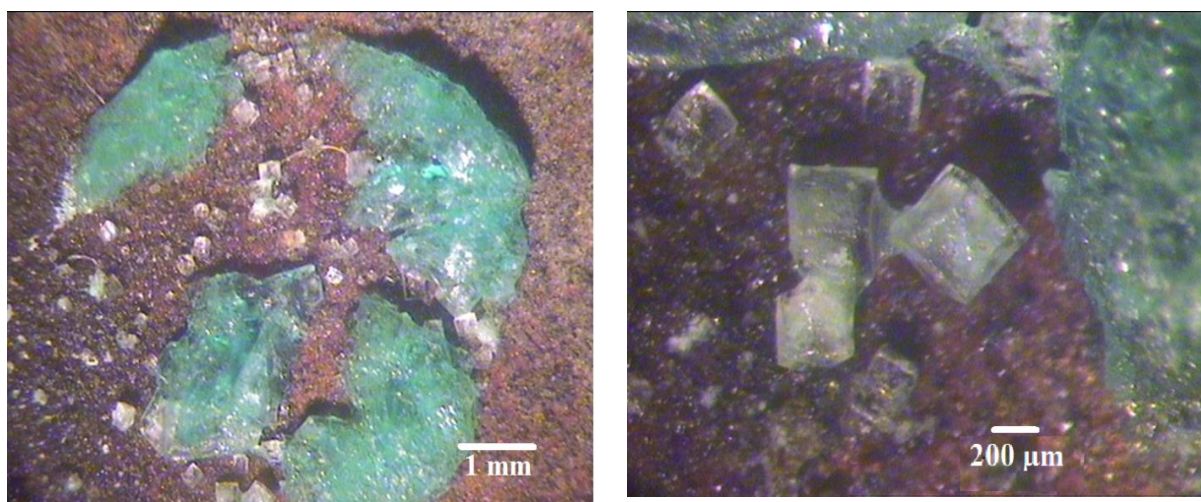


Рис. 3. Мікрофотографії результатів випробування захисного покриття сталевій пластинці графеновмісним композитом на основі герметіку Clear RTV Silicone на стійкість до дії контрольного розчину після його висихання.

Fig. 3. Microphotographs of the test results of the protective coating of the steel plate with the graphene-containing composite on the basis of sealant Clear RTV Silicone for resistance to the control solution after drying.

Захисні покриття з композитів графену з герметиком Clear RTV Silicone не дають під дією контрольного розчину червоного кольору. Після висихання його краплі на поверхні захисного покриття утворюються безбарвні прозорі кубічні кристали NaCl і блакитні – CuSO₄ (рис. 3). Ці кристали легко знімаються з поверхні захисної плівки, залишаючи її неушкодженою. Захисне покриття з вихідного герметіку під дією контрольного розчину також не дає червоного кольору, але після висихання краплі утворюється пухка речовина, яку можна легко видалити механічно з поверхні пластинки разом з часткою захисного покриття. Тобто,

контрольний розчин проникає в покриття з вихідного герметика, після висихання утворюються кристали NaCl та CuSO₄, які і руйнують його, тому покриття легко знімається з поверхні сталевий пластинки.

Як видно із наведених даних, найбільш стійким є графеномісне покриття на основі силіконового герметика – відновлення Купруму взагалі не спостерігається, тобто, контрольний розчин не проник до сталевий пластинки. Одержані результати можна пояснити структурним впливом графену на полімерне в'язуче. В графеномісних полімерних покриттях спостерігається тривимірний випадковий розподіл гідрофобних частинок графену в полімерній матриці, що зменшує контакт полімерної складової покриття з контрольним водним розчином. Крім того, луската форма частинок обумовлює бар'єрні властивості графену внаслідок ефекту екранування. Ще однією причиною підвищення корозійної стійкості покриттів є сильна міжфазна взаємодія між частинками графену та макромолекулами полімерних складових клеїв. Наявні нітрогенмісні, карбонільні та карбоксильні групи графену утворюють водневі зв'язки з OH-групами PVOH або діметилсилоксану та карбонільними групами PVAc, які можуть утворитися як між різними макромолекулами, так і між різними групами однієї макромолекули, що ущільнює структуру покриття. Сукупність перелічених факторів створює звивистий маршрут для проникнення контрольного розчину до сталевий поверхні і тим самим значно зменшує дифузію його компонентів або майже припиняє її повністю [2-6].

ВИСНОВКИ

Розроблено графеномісні антикорозійні захисні покриття для сталі на основі промислових клеїв ПВА та Clear RTV Silicone.

Встановлено, що використання N-вмісного графеноподібного нанорозмірного матеріалу у композиті на основі водонестійкого клею ПВА підвищує антикорозійну здатність покриття до дії електроліту у 17 разів.

Встановлено, що використання N-вмісного графеноподібного нанорозмірного матеріалу у композиті з герметика Clear RTV Silicone на основі діметилсилоксанового каучуку призводить до того, що антикорозійне покриття стає взагалі непроникним для електроліту.

ЛІТЕРАТУРА

1. Улиг Г.Г., Рєви Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.
2. Шека Е.Ф., Попова Н.А., Попова В.А. Физика и химия графена. Эмерджентность, магнетизм, механофизика и механохимия // Усп. Физ. Наук. –2018. – Том 188. – С. 720–772.
3. Parageorgiou D.G., Kinloch I.A., Young R.J. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites // Progress Mater. Sci. – 2017. – Vol. 90. – P. 75-127.
4. Corrosion inhibition of functional graphene reinforced polyurethane nanocomposite coatings with regular textures / M. Mo, W. Zhao, Z. Chen, E. Liua, Q. Xuea // RSC Adv. – 2016. – Vol. 6. – P. 7780-7790.
5. Protecting copper from electrochemical degradation by graphene coating / R.K.S. Raman, P.C. Banerjee, D.E. Lobo, H. Gullapalli, M. Sumandasa, A. Kumar, L. Choudhary, R. Tkacz, P.M. Ajayan, M. Majumder // Carbon. – 2012. – Vol. 50. – P. 4040-4045.
6. The multiscale effects of graphene oxide on the corrosion resistance properties of waterborne alkyd resin coatings / J. Li, H. Zhang, F. Sun, H. Zhou // J. Materials research. – 2019. –Vol. 34. – P. 950-958.
7. Laboratory synthesis of N-containing graphene-shaped materials / R.A. Panteleimonov, T.V. Krishchuk, O.M. Korduban, V.M. Ogenko // Ukr. Conf. "Chemistry, physics and technology of surface" (15 - 17 May 2019, Kyiv, Ukraine). Book of abstracts. – P. 139.
8. Адгезионные покрытия на основе триалкисилоксанов для алюминия и стали / Н. Кулюшина, И. Козлов, А. Кутырев, Т. Ваграмян // Труды ВИАМ. - 2015. – Vol. 8. – С. 36-43.
9. Фрейдin А.С. Полимерные водные клеи. - М.: Химия, 1985. – 144 с.
10. Долгов О.Н., Воронков М.Г., Гринблат М.П. Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе. – Л.: Химия, 1975. – 112 с.