

## ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ КЕРНОВЫЕ ПИГМЕНТЫ С ОБОЛОЧКОЙ ИЗ ПОЛИАНИЛИНА

© Т. А. Пугачёва, В. Г. Курбатов\*, И. В. Голиков, А. А. Ильин, Е. А. Индейкин

Ярославский государственный технический университет,  
150023, г. Ярославль, Московский пр., д. 88  
\* E-mail: kurbatovvg@list.ru

Поступила в Редакцию 11 ноября 2019 г.  
После доработки 11 ноября 2019 г.  
Принята к публикации 11 ноября 2019 г.

*Показано влияние керновых пигментов с оболочкой из допированного и недопированного полианилина на реологические свойства полимерных композиций. Установлено, что в присутствии керновых пигментов с оболочкой из допированного полианилина наблюдается увеличение предельного содержания гель-фракции, однако снижение густоты полимерной сетки. По результатам поляризационных исследований показано, что использование пигментов с оболочкой из недопированного полианилина приводит к более сильному ингибированию коррозионного процесса. Спектроскопией электрохимического импеданса установлено, что введение оболочковых пигментов способствует повышению защитных свойств сформированных покрытий.*

Ключевые слова: полианилин; керновые пигменты; полимерные покрытия; отверждение; противокоррозионные свойства

DOI: 10.1134/S0044461819130061

Одним из наиболее распространенных способов защиты металлов и сплавов от коррозии является использование полимерных композиционных покрытий. Однако противокоррозионные свойства таких материалов достигаются за счет использования токсичных соединений, содержащих тяжелые металлы, такие как хром, стронций, свинец, цинк и др. Ужесточение требований, предъявляемых к компонентам полимерных композиционных материалов, обуславливает потребность в разработке и создании материалов, содержащих в качестве противокоррозионных компонентов экологически безопасные пигменты.

Создание высокоэффективных и экологически безопасных полимерных композиционных материалов, предназначенных для защиты металлов от коррозии, может осуществляться за счет использования в их составе проводящих полимеров и, в частности, полианилина (ПАНИ). Полианилин, обладая окислительно-восстановительной активностью, приводит к образованию на поверхности стали слоя магнетита, предотвращая развитие коррозии, о чем свидетельствует ряд публикаций [1–6].

Полианилин может вводиться в состав полимерных материалов в различном виде: в «чистом» виде в качестве дисперсной фазы [3–7], в виде устойчивых водных дисперсий [8–12], а также в виде дисперсий частиц, представляющих собой ядра с тонкой оболочкой, сформированной из полианилина [13–16]. Во всех этих случаях следует ожидать высокой противокоррозионной активности данного полимера. Однако процесс формирования покрытий в присутствии частиц, содержащих полианилин в той или иной форме, практически не изучен. Таким образом, целью работы являлась оценка влияния керновых пигментов с оболочкой из полианилина на процесс формирования покрытий и их защитные свойства.

### Экспериментальная часть

В качестве пленкообразующего вещества в работе был использован раствор алкидного олигомера на основе пентаэритрита, фталевого ангидрида и кислот жирных талловых (массовая доля нелетучих веществ 53%, кислотное число 15 мг КОН/г). Для ускорения

**Таблица 1**  
Основные показатели керновых пигментов

Пигмент Ядро/оболочка	Маслоемкость, г/100 г	Укрывистость, г·м <sup>-2</sup>	Плотность, г·см <sup>-3</sup>	Цветовые характеристики		
				светлота	величина красно-зеленой составляющей	величина желто-синей составляющей
Тальк/недопированный ПАНи	30.63	7.34	2.25	44.2	-4.28	5.61
Тальк/допированный ПАНи	34.34	15.02	2.34	44.5	-7.11	6.75

отверждения алкидных покрытий использовался нафтенат свинцово-марганцевый (НФ-1) (массовая доля свинца 4.5–5, марганца — 0.9–1.3). Содержание сиккатива составляло 3% от массы лака. В качестве противокоррозионного компонента использовали керновые пигменты с оболочкой из допированного и недопированного ПАНи. Синтез керновых пигментов (табл. 1) проводился окислительной полимеризацией анилина с помощью пероксидисульфата аммония в качестве окислителя в присутствии талька. В качестве кислоты-допанта для ПАНи использовалась серная кислота.

Температура формирования покрытий во всех случаях составляла  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Содержание кернового пигмента в покрытиях варьировалось от 0 до 15%.

Реологические свойства полимерных композиций изучались с помощью ротационного вискозиметра в интервале скоростей сдвига  $100\text{--}1000\text{ с}^{-1}$ . В качестве измерительной системы использовали коаксиальные цилиндры. Исследование процесса отверждения модифицированных ПАНи алкидных композиций проводили методом золь-гель анализа [17]. Расчет параметров трехмерной полимерной сетки проводили исходя из величины равновесной степени набухания полимерных пленок в метилэтилкетоне по методике [18].

Противокоррозионные свойства полученных покрытий оценивали с помощью поляризационного метода. Испытания проводили с помощью потенциостата/гальваностата Р-30J в режиме линейной развертки потенциала. Скорость развертки потенциала составляла  $5\text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ . В качестве рабочего электрода использовали стальную пластинку с нанесенным покрытием. На полимерном покрытии делался надрез до металла с помощью калиброванного лезвия. В качестве коррозионно-активной среды использовался 3%-ный водный раствор NaCl.

Защитные свойства покрытий оценивались спектроскопией электрохимического импеданса. В ка-

честве коррозионно-активной среды использовался 3%-ный водный раствор NaCl.

### Обсуждение результатов

Керновые пигменты, содержащиеся в качестве оболочки проводящие полимеры, например полианилин, при введении их в олигомерную матрицу могут приводить к существенному изменению свойств сформированных покрытий. Было показано [16], что введение в водно-дисперсионные материалы таких керновых пигментов позволяет повысить защитные свойства покрытий. Наличие окислительно-восстановительной активности у полианилина может способствовать изменению кинетики отверждения алкидных олигомеров, формирующих покрытие за счет трехмерной окислительной полимеризации. Это может быть обусловлено двумя факторами. Во-первых, полианилин способен адсорбировать на своей поверхности кислород. Десорбция кислорода при смачивании может приводить к повышению концентрации кислорода в системе и соответственно к снижению времени индукционного периода реакции отверждения. Во-вторых, возможность обратимого окислительно-восстановительного процесса с участием полианилина может приводить к действию, схожему с действием сиккатива.

Наличие в системе керновых пигментов с оболочкой из полианилина вызывает нарастание вязкости материала во времени (рис. 1, а). При увеличении содержания кернового пигмента более 5% вязкость при хранении снижается. Нарастание вязкости может быть связано с началом сшивки, вызванной каталитическим действием полианилина, а снижение — преобладанием скорости кислотного гидролиза алкидного олигомера под действием допированного полианилина над скоростью сшивки. Введение кернового пигмента с оболочкой из недопированного

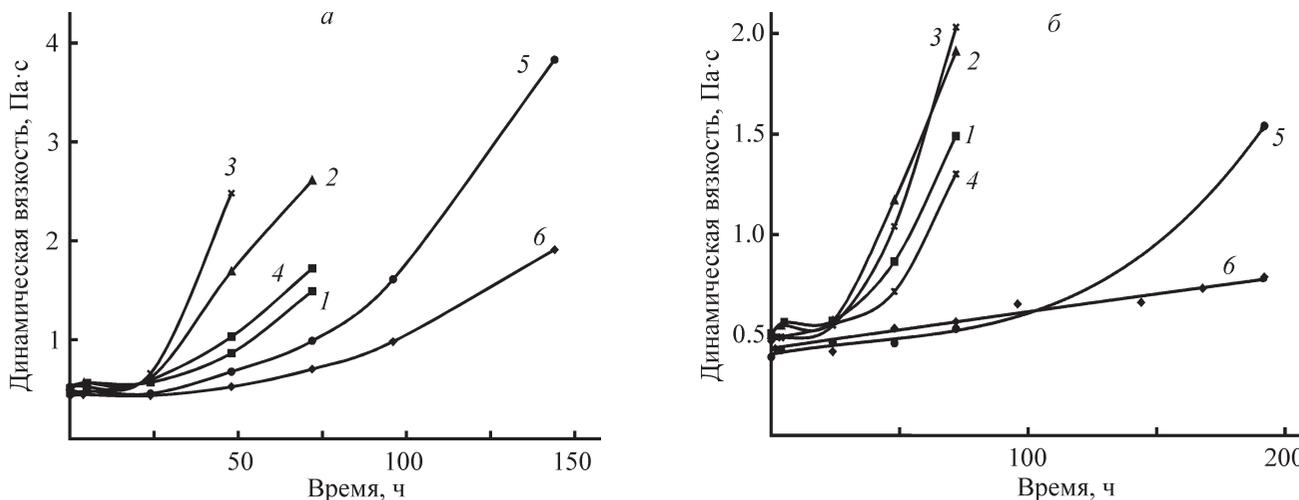


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости алкидных композиций, содержащих керновые пигменты с оболочкой из допированного (*а*) и недопированного (*б*) полианилина, от времени выдержки (скорость сдвига  $600 \text{ с}^{-1}$ ). Содержание кернового пигмента (%): 1 — 0, 2 — 1, 3 — 2.5, 4 — 5, 5 — 10, 6 — 15.

полианилина (рис. 1, *б*), приводит к получению композиций с меньшей динамической вязкостью, чем при использовании допированного полианилина.

Повышение вязкости композиций при содержании керновых пигментов до 5% может быть обусловлено тем, что происходит структурирование композиции за счет наличия сильных межмолекулярных взаимодействий алкидного олигомера с полимерной оболочкой. Дальнейшее увеличение содержания кернового пигмента в системе приводит к тому, что преобладающим становится взаимодействие молекул полианилина между собой. В результате происходит агрегирование кернового пигмента в системе и ослабление межмолекулярного взаимодействия алкидного олигомера с полианилином.

Помимо увеличения вязкости композиций введение керновых пигментов с оболочкой из полианилина, вероятно, приведет и к изменению скорости отверждения олигомера. Введение керновых пигментов влияет как на скорость отверждения композиций, так и на предельно достигаемую величину гель-фракции в алкидных покрытиях (рис. 2).

Предельное содержание гель-фракции в алкидных покрытиях достигает максимума при 2.5% кернового пигмента (рис. 3, *а*). Дальнейшее увеличение содержания кернового пигмента с оболочкой из допированного полианилина приводит к снижению предельного содержания гель-фракции, что связано с гидролизом сложноэфирных групп алкидного олигомера.

Для начальной скорости нарастания гель-фракции в алкидных покрытиях наблюдается обратная зависимость (рис. 3, *б*). Минимальная скорость нарастания гель-фракции наблюдается при содержании керново-

го пигмента в покрытии 5%. Дальнейшее увеличение содержания кернового пигмента ускоряет процесс отверждения покрытий вследствие увеличения количества полианилина, обладающего каталитическим действием. Однако это приводит к снижению содержания сетчатого полимера вследствие более быстрого отверждения поверхности покрытия, что препятствует проникновению кислорода в объем пленки. Также увеличение компонента, обладающего высокой кислотностью, будет ускорять процесс гидролиза сложноэфирных связей.

Помимо содержания сетчатого полимера в покрытиях введение керновых пигментов может оказывать влияние и на густоту образующейся трехмерной

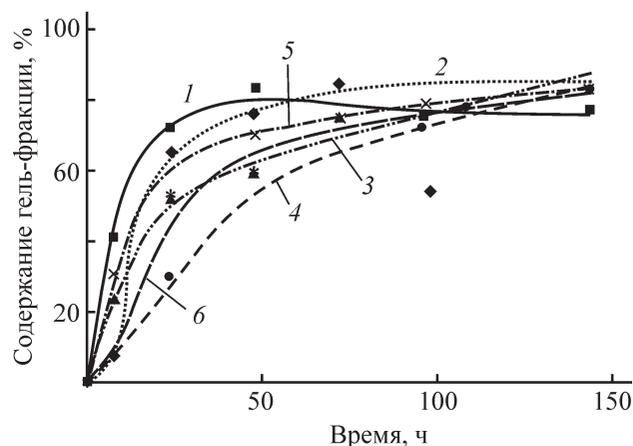


Рис. 2. Зависимость содержания гель-фракции от времени отверждения композиции. Содержание кернового пигмента (%): 1 — 0, 2 — 1, 3 — 2.5, 4 — 5, 5 — 10, 6 — 15.

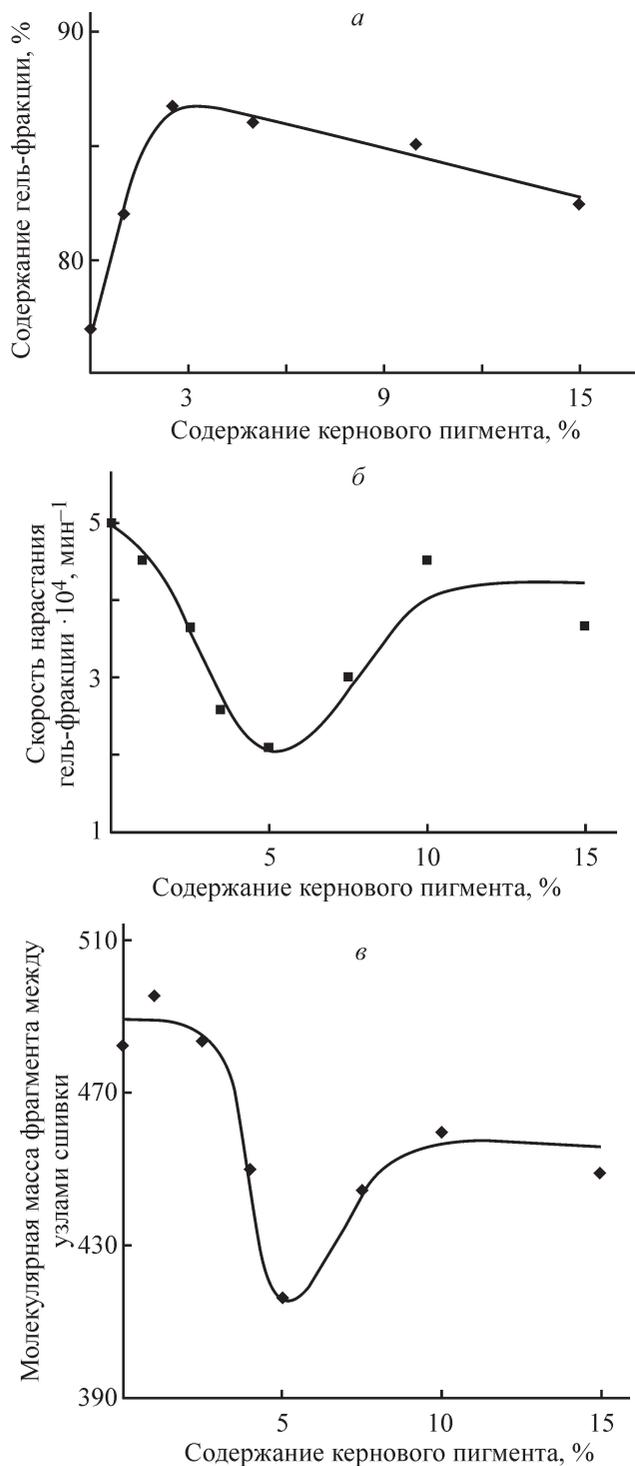


Рис. 3. Зависимость предельного содержания гель-фракции (а) и начальной скорости отверждения (б) композиций, а также молекулярной массы фрагмента между узлами сшивки (в) от содержания керновых пигментов с оболочкой из допированного полианилина.

сетки. Наибольшая плотность химической сетки для алкидных покрытий наблюдается при содержании кернового пигмента с оболочкой из допированного

полианилина 5% (рис. 3, в). Дальнейшее увеличение содержания кернового пигмента приводит к снижению плотности химической сетки, что может быть обусловлено преобладанием реакции гидролиза из-за высокой кислотности кернового пигмента, содержащего на поверхности допированный полианилин.

Высокая кислотность поверхности кернового пигмента с оболочкой из допированного полианилина при высоком его содержании приводит к существенному повышению скорости реакции гидролиза. Дедопирование оболочки кернового пигмента позволит снизить вероятность протекания реакции гидролиза. Смена характера поверхности полианилиновой оболочки может изменять процесс отверждения алкидных композиций и свойства формируемых алкидных покрытий. Следовательно, было необходимо исследовать влияние кернового пигмента с оболочкой из недопированного полианилина на кинетику отверждения алкидных композиций.

В отличие от допированного введение кернового пигмента с недопированным полианилином практически не влияет на содержание сетчатого полимера (рис. 4).

Предельное содержание гель-фракции в композиции изменяется незначительно (рис. 5, а), оставаясь на уровне ~75%. Это, вероятно, связано с тем, что каталитическая активность допированного полианилина в данной реакции выше. Еще одной причиной такого различия может быть тот факт, что основание полианилина может адсорбировать некоторое количество сиккатива. В результате этого сиккатив, свя-

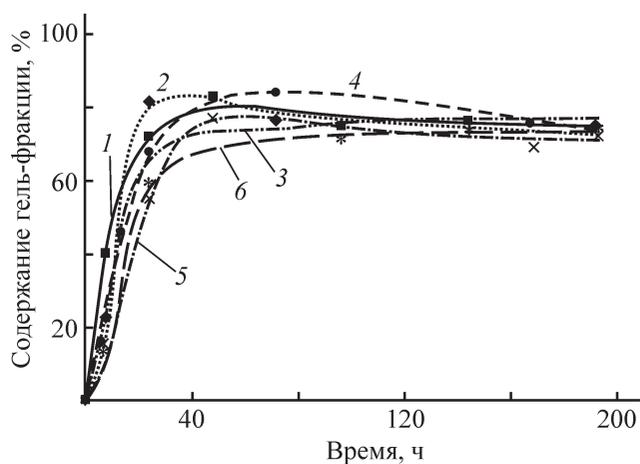


Рис. 4. Зависимость содержания гель-фракции от времени отверждения для покрытий, наполненных керновыми пигментами с оболочкой из недопированного полианилина.

Содержание кернового пигмента (%): 1 — 0, 2 — 1, 3 — 2.5, 4 — 5, 5 — 10, 6 — 15.

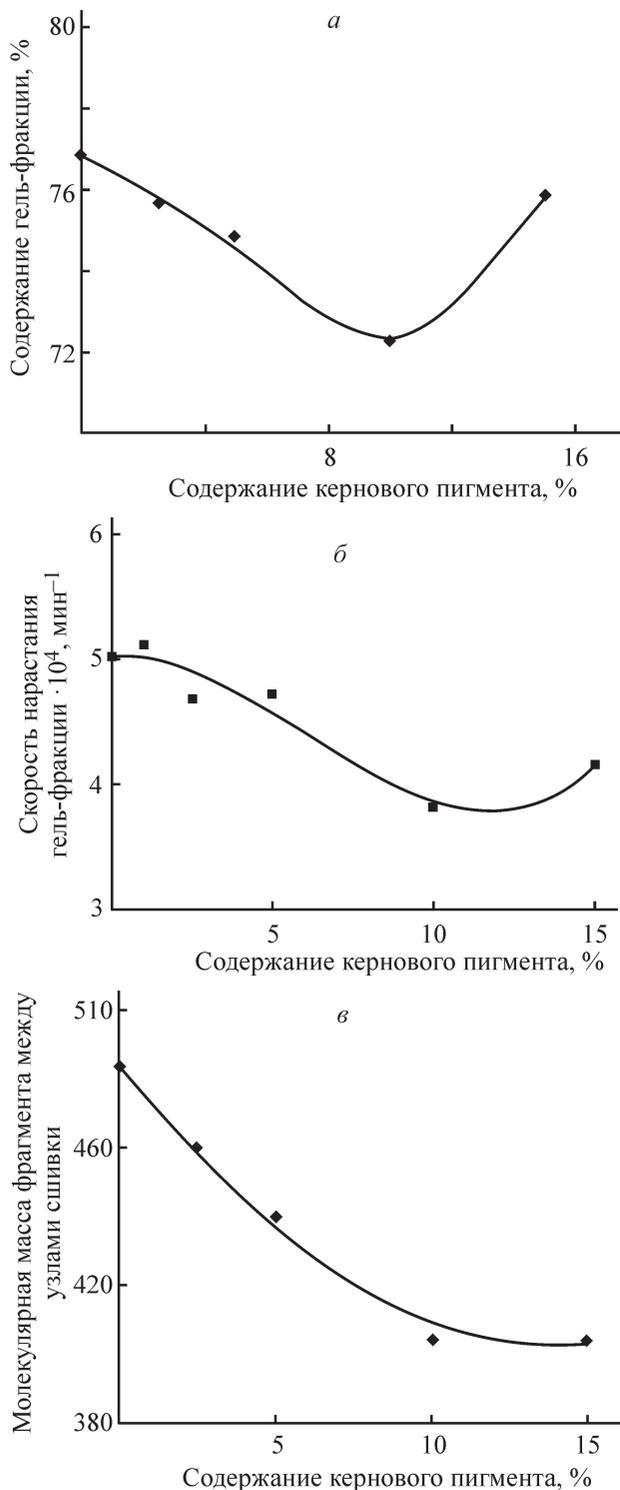


Рис. 5. Зависимость предельного содержания гель-фракции (а) и начальной скорости отверждения (б) композиций, а также молекулярной массы фрагмента между узлами сшивки (в) от содержания керновых пигментов с оболочкой из недопированного полианилина.

занный с полианилином, не будет активен в реакции отверждения алкидных олигомеров.

Увеличение содержания кернового пигмента до 10% приводит к снижению скорости нарастания гель-фракции в покрытиях (рис. 5, б). Дальнейшее повышение содержания кернового пигмента не приводит к изменению скорости нарастания гель-фракции.

Изменение характера поверхности кернового пигмента должно отражаться на густоте химической сетки в сформированных алкидных покрытиях. При использовании керновых пигментов с оболочкой из недопированного полианилина густота образующейся трехмерной полимерной сетки увеличивается с ростом содержания кернового пигмента в покрытии (рис. 5, в). При использовании недопированного полианилина снижения густоты химической сетки не происходит, так как после дедопирования поверхность кернового пигмента обладает нейтральным характером и не способствует протеканию деструктивных процессов в алкидном олигомере.

Защитные свойства покрытий при использовании керновых пигментов с ядром из пластинчатого талька и оболочкой из полианилина возрастают за счет активного противокоррозионного действия полимерной оболочки и за счет увеличения барьерного эффекта, обусловленного пластинчатой формой ядра талька.

Минимальная плотность тока коррозии наблюдается для образцов под покрытиями с содержанием керновых пигментов с оболочкой из допированного полианилина 5%. Дальнейшее увеличение содержания керновых пигментов с оболочкой из допированного полианилина приводит к увеличению плотности тока коррозии. Для алкидных покрытий, наполненных керновыми пигментами с оболочкой из недопированного полианилина, минимальная плотность тока коррозии наблюдается для образцов под покрытиями, содержащими 2.5% керновых пигментов (табл. 2). При этом для образцов под покрытиями, содержащими керновые пигменты, не наблюдалось образование продуктов коррозии. Повышение плотности тока в этом случае обусловлено образованием магнетита на поверхности стали под действием полианилина [16].

Введение керновых пигментов с оболочкой из допированного полианилина приводит к росту импеданса покрытий как в начальный момент испытания, так и после 7 сут экспозиции (рис. 6, а, б). Защитное действие может быть связано с окислительно-восстановительной активностью полианилина, которая способствует образованию магнетита на поверхности стальной подложки. Наличие слоя магнетита способствует замедлению диффузии коррозионно-активных агентов к стальной подложке и как следствие снижению скорости развития коррозионного процесса. Увеличение импеданса также связано с формой

Таблица 2

Плотность тока коррозии стали под алкидными покрытиями, наполненными керновыми пигментами с оболочкой из полианилина

Содержание кернового пигмента, %	Плотность тока коррозии, $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$	
	оболочка из допированного полианилина	оболочка из недопированного полианилина
0	7.53	
1	7.60	0.92
2.5	4.90	0.45
5	0.50	0.80
10	3.40	0.70
15	4.27	4.80

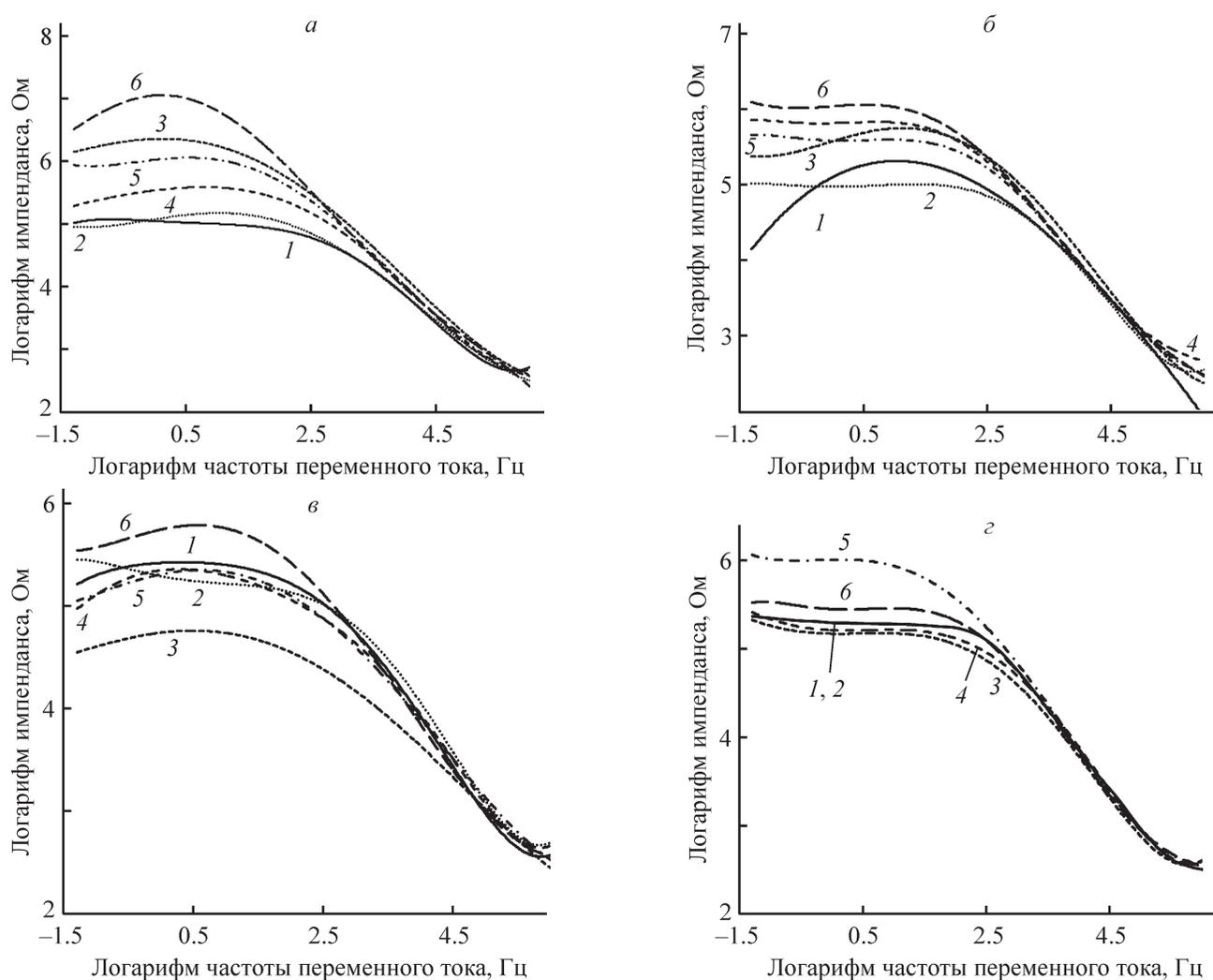


Рис. 6. Спектры электрохимического импеданса для алкидных покрытий, наполненных керновыми пигментами с оболочкой из полианилина, в начале испытания (а, в) и после 7 сут экспозиции (б, г).

Покрытия, содержащие керновые пигменты: а, б — с оболочкой из допированного полианилина; в, г — с оболочкой из недопированного полианилина.

Содержание кернового пигмента (%): 1 — 0, 2 — 1, 3 — 2.5, 4 — 5, 5 — 10, 6 — 15.

ядра kernового пигмента. Тальк имеет пластинчатую форму частицы, за счет чего увеличивается барьерный эффект такого покрытия. Лучшими защитными свойствами обладают покрытия, содержащие 15% kernового пигмента с оболочкой из недопированного полианилина (рис. 6, в, з). Это связано с большей гидрофобностью покрытий, наполненных kernовыми пигментами с оболочкой из недопированного полианилина. В ходе экспозиции импеданс покрытий с kernовыми пигментами увеличивается, что может быть обусловлено образованием под пленкой слоя магнетита, который позволяет повысить защитные свойства.

При формировании покрытия при повышенных температурах импеданс покрытий независимо от содержания kernового пигмента остается на уровне непигментированного образца. Это, вероятно, связано с тем, что введение полианилина, приводя к ускорению отверждения, увеличивает внутренние напряжения в покрытиях. Это в свою очередь приводит к возникновению различных дефектов в образцах, которые облегчают проникновение коррозионно-активных агентов в покрытие, способствуя развитию коррозионного процесса.

### Выводы

Введение kernовых пигментов с оболочкой из допированного полианилина в алкидные композиции приводит к получению более высоковязких систем по сравнению с использованием недопированного полианилина. Наличие kernовых пигментов оказывает влияние как на процесс отверждения композиции, так и на параметры трехмерной сетки в образующихся покрытиях. При введении в композицию kernовых пигментов с оболочкой из допированного полианилина наблюдается рост предельного содержания гель-фракции в покрытии. Использование пигментов с оболочкой из недопированного проводящего полимера практически не сказывается на предельном содержании гель-фракции. При использовании kernовых пигментов с оболочкой из допированного полианилина наибольшая плотность сетки наблюдается при содержании оболочковых пигментов 5%. Дальнейшее повышение их содержания приводит к снижению плотности сетки из-за протекания реакции гидролиза алкидного олигомера. При использовании в качестве оболочки недопированного полианилина плотность сетки увеличивается вплоть до содержания kernового пигмента 10% и далее остается неизменной.

Спектроскопией электрохимического импеданса показано, что введение оболочковых пигментов при-

водит к получению покрытий с более высокими защитными свойствами за счет как активного действия полианилина, так и барьерного эффекта, достигаемого за счет пластинчатой формы ядра.

### Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение № 05.607.21.0316, уникальный идентификатор соглашения RFMEFI60719X0316).

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

Пугачева Татьяна Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4278-9161>

Курбатов Владимир Геннадьевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6914-2088>

Голиков Игорь Витальевич, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0667-6063>

Ильин Александр Алексеевич, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0514-7111>

Индейкин Евгений Азубекирович, к.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1700-4668>

### Список литературы

- [1] Kohl M., Kalendová A. Effect of polyaniline salts on the mechanical and corrosion properties of organic protective coatings // *Progress in Organic Coatings*. 2015. V. 86. P. 96–107. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.04.006>
- [2] Martí M., Fabregat G., Azambuja D. S., Alemán C., Armelin E. Evaluation of an environmentally friendly anticorrosive pigment for alkyd primer // *Progress in Organic Coatings*. 2012. V. 73. P. 321–329. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.10.017>
- [3] Armelin E., Ocampo C., Liesa F., Iribarren J. I., Ramis X., Aleman C. Study of epoxy and alkyd coatings modified with emeraldine base form of polyaniline // *Progress in Organic Coatings*. 2007. V. 58. P. 316–322. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.01.005>
- [4] Kurbatov V. G., Pugacheva T. A. Modified of the epoxy coatings by polyaniline // *Key Eng. Mater.* 2019. V. 816. P. 271–278. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.816.271>
- [5] Akbarinezhada E., Ebrahimi M., Faridi H. R. Corrosion inhibition of steel in sodium chloride solution by undoped polyaniline epoxy blend coating // *Progress in Organic Coatings*. 2009. V. 64. P. 361–364. <http://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.07.018>

- [6] Salem A. A., Grgur B. N. The influence of the polyaniline initial oxidation states on the corrosion of steel with composite coatings // *Progress in Organic Coatings*. 2018. V. 119. P. 138–144. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.02.032>
- [7] Курбатов В. Г., Индейкин Е. А. Влияние структуры полианилина на свойства эпоксидных композиций и материалов // *ЖПХ*. 2015. Т. 88. № 1. С. 149–153 [Kurbatov V. G., Indeikin E. A. Influence of the polyaniline structure on the properties of epoxy compounds and materials // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 87. N 1. P. 138–142. <https://doi.org/10.1134/S1070427215010206>].
- [8] Zhang H., Zhao Q., Zhou S. Aqueous dispersed conducting polyaniline nanofibers: Promising high specific capacity electrode materials for supercapacitor // *J. Power Sources*. 2011. V. 196. P. 10484–10489. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.08.066>
- [9] Amarnath C. A., Palaniappan S., Rannou P., Pron A. Acacia stabilized polyaniline dispersions: Preparation, properties and blending with poly(vinyl alcohol) // *Thin Solid Films*. 2008. V. 516. P. 2928–2933. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.021>
- [10] Somani P. R., Marimuthu R., Mandale A. B. Synthesis, characterization and charge transport mechanism in conducting polyaniline/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> composites // *Polymer*. 2001. V. 42. N 7. P. 2991–3001. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00670-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00670-4)
- [11] Курбатов В. Г., Захарова Н. А., Кочкина Н. В., Индейкин Е. А. Водные дисперсии полианилина, стабилизированные полимерными карбоксилсодержащими поверхностно-активными веществами // *ЖПХ*. 2016. Т. 89. № 2. С. 189–194 [Kurbatov V. G., Zakharova N. A., Kochkina N. V., Indeikin E. A. Influence of the polyaniline structure on the properties of epoxy compounds and materials // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N. 2. P. 200–205. <https://doi.org/10.1134/S1070427215010206>].
- [12] Воронцова А. С., Курбатов В. Г., Захарова Н. А., Индейкин Е. А. Исследование устойчивости водных дисперсий полианилина, полученных в присутствии смесей поверхностно-активных веществ // *ЖПХ*. 2018. Т. 91. № 7. С. 1016–1023. <https://doi.org/10.1134/S0044461818070125> [Vorontsova A. S., Kurbatov V. G., Zakharova N. A., Indeikin E. A. Stability of polyaniline aqueous dispersions prepared in the presence of surfactant mixtures // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 7. P. 1153–1159. <https://doi.org/10.1134/S1070427218070157>].
- [13] Yeh J. M., Liou S. J., Lai C. Y., Wu P. C. Enhancement of corrosion protection effect in polyaniline via the formation of polyaniline-clay nanocomposite materials // *Chem. Mater.* 2001. V. 13. P. 1131–1136. <http://doi.org/10.1021/cm000938r>
- [14] Wang L., Wang K., Chen L., Zhang Y., He C. Preparation, morphology and thermal/mechanical properties of epoxy/nanoclay composite // *Composites: Part A*. 2006. V. 37. P. 1890–1896. <http://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.12.020>
- [15] Olad A., Rashidzadeh A. Preparation and anticorrosive properties of PANI/Na-MMT and PANI/O-MMT nanocomposites // *Progress in Organic Coatings*. 2008. V. 62. P. 293–298. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.01.007>
- [16] Курбатов В. Г., Индейкин Е. А. Противокоррозионные пигменты с оболочкой из допированного полианилина // *Физикохимия пов-ти и защита материалов*. 2017. Т. 53. № 2. С. 204–209. <https://doi.org/10.7868/S0044185617020164> [Kurbatov V. G., Indeikin E. A. Anticorrosion pigments with a shell of doped polyaniline // *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*. 2017. V. 53. N 2. P. 329–334. <https://doi.org/10.1134/S2070205117020162>].
- [17] Карякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1998. С. 75–80.
- [18] Аверко-Антонович И. Ю., Бикмулин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Киев: КГТУ, 2002. С. 503–509.