

УДК 620.197

Люминесцентные микрофотоизображения для цифровизации проникновения диффузантов в эпоксидные биндеры и адаптивные композиты для антикоррозионных покрытий

В.А. Щелков и А.Б. Ильин*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

*E-mail: ilinab@list.ru

Аннотация

Проведены диффузионные исследования проникновения растворов фосфорной кислоты, диметилсульфоксида и метилэтилкетона в модифицированные эпоксиды аминного отверждения. Обнаружена зона изменения флуоресценции полимера под действием внутренних напряжений возникающих при набухании в фосфорной кислоте. Показано, что при различных спектральных условиях наблюдения флуоресценции эпоксидных биндеров и адаптивных композитов при воздействии фосфорной кислоты или диметилсульфоксида возможно цифровизирование МФИ для проведения последующего мультифрактального анализа.

Ключевые слова: эпоксидное связующее, адаптивный композит, антикоррозионное покрытие, внутренние напряжения, фосфорная кислота, диметилсульфоксид, спектр флуоресценции, время фосфоресценции, микрофотоизображения, цифровизация, мультифрактальный анализ

Поступила в редакцию 05.06.2025 г.; После доработки 05.06.2025 г.; Принята к публикации 05.06.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-2-91-108](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-2-91-108)

Введение

Одним из перспективных видов микрофотоизображений (МФИ), служащих основой цифровизации свойств эпоксидных композиционных материалов, являются изображения поверхностей композитов, как исходных внешних, так и получаемых в результате расколов, внутренних поверхностей, в лучах люминесцентного свечения [1].

Ранее были исследованы как быстрая флуоресценция [2], так и медленная фосфоресценция при комнатной температуре [3] эпоксидных композитов и антикоррозионных покрытий на их основе до и после воздействия агрессивных сред, что послужило основой выбора люминесцентного микроспектрозонда как одного из методов получения микрофотоизображений в разных спектральных и

временных областях наблюдения.

Для разработки алгоритма подбора систем образцов для физико-химических исследований систем эпоксидных композитов, как исходных эпоксидных биндеров ЭБ, так и модифицированных адаптивных композитов (МАК) с рядом активных добавок был проведён комплекс диффузионных исследований проникновения растворов фосфорной кислоты в модифицированный эпоксид аминного отверждения, служащий прототипом ЭБ и МАК.

Включение в алгоритм испытаний фосфорной кислоты обусловлено тем, что степень образования во внутреннем растворе в полимере гидратов кислот для фосфорной кислоты наибольшая [4] в ряду таких широко употребляемых в промышленности кислот как плавиковая, кремнефтористоводородная, соляная, серная, фосфоновые ОЭДФК, НТФК, гетерополикислоты ФВК, ФМК, моноклоруксусная и их технологические растворы, что делает проникновение фосфорной кислоты в полимеры экспериментально быстрым и хорошо наблюдаемым методически.

Кроме того, качественно профили проникновения фосфорной кислоты в эпоксидные композиты являются «резкими» или «обрывными» или «ступенчатыми», хорошо разрешаются индикаторными и зондовыми методами исследования диффузии и достоверно определяют скорость перемещения профиля по толщине образца, что позволяет строить прогноз проникновения фронта кислоты через слой покрытия, то есть определять срок службы антикоррозионного покрытия в реальных промышленных условиях.

Так же, в отличие от других кислот, профиль распределения в диффузионной зоне имеет двухступенчатую структуру, при этом перед резким ступенчатым фронтом проникновения кислоты отсутствует плавный фикианский предвестник.

Оптическая флуоресценция позволяет также предположить возникновение особенностей диффузионного поведения системы фосфорная кислота/аминный эпоксид под действием внутренних напряжений, возникающих в полимере при интенсивном набухании.

Поэтому, нестандартный двухступенчатый профиль и выраженные особенности набухания эпоксидных композитов в фосфорной кислоте дают дополнительные возможности для обучения нейросетей для создания неординарных композитов и покрытий на их основе.

Таким образом, анализируя представленные результаты, можно говорить о том, что цифровизированный анализ МФИ композитов и покрытий на основе мультифрактальных алгоритмов и программных средств позволяет получить новые, и часто неожиданные, результаты физико-химического и материаловедческого спектра, а современный уровень компьютерной техники и интернет-технологий позволяет обеспечивать насыщение нейросетей постоянным информационным потоком при их обучении.

В настоящем исследовании будут представлены результаты методических подходов к комплексу исследовательских методов и программных средств для цифровизированного анализа и управление защитными свойствами специальных функциональных композиционных материалов и «умных» полимерных покрытий

для техногенно-природных сред.

Объекты и методы

В качестве объектов исследования в работе использовали модельный эпоксидный состав биндера ЭБ0 на основе эпоксидной смолы ЭД-20 (ТУ 2225-114-07510508-2013) (100 масс. ч.) с алифатическим отвердителем – триэтилентетрамин ТЭТА (ТУ 6-02-1099-83) (10 масс. ч.) и пластификатором на основе бутадиенакрилонитрильного карбоксилированного каучука СКН-26-1А (ТУ 38.303-01-41-92) (5 масс. ч.). Использовали ступенчатое отверждение с шагом 20°С/час подъём/спуск от +20°С до +120°С и выдержкой при максимальной температуре 12 часов.

Диффузаны – 60% H_3PO_4 , диметилсульфоксид (ДМСО), метилэтилкетон (МЭК).

Сопоставлялось проникновение диффузантов методом регистрации оптической флуоресценции в люминесцентном микроскопе и методом регистрации рентгеновской флуоресценции в электронном микроскопе.

Оптические флуоресцентные исследования проводились в диапазонах возбуждения/наблюдения *UV* (ультрафиолет) 250–290 нм/330–400 нм, *V* (фиолетово-синий) 395–415 нм/420–500 нм, *B* (синий) 420–485 нм/480–700 нм, *G* (зелёный) 460–550 нм/600–700 нм на микроскопе Альтами ЛЮМ-1-LED. Для управления окулярной видеокамерой Altami UCMOS-14000-КРА, а также для анализа и обработки изображений использовалась сертифицированная программа Altami Studio.

Наблюдение с помощью оптического люминесцентного метода позволило исследовать как прозрачные образцы «на просвет», так и наполненные и интенсивно окрашенные образцы «на отражение» в нормальных условиях без испарения летучих диффузантов в вакуум.

Метод локального рентгено-спектрального анализа (ЛРСА) позволяет провести количественное определение концентрационного распределения характеристических элементов, таких как хлор Cl, сера S и фосфор P, при этом сорбция кислот в эпоксидных образцах может оцениваться по максимальной концентрации характеристических элементов. Исследования ЛРСА проводили по известным методикам на электронном микроскопе JSM-6060 с рентгеновскими спектрометрами с энергетической дисперсией и приставкой для цифрового сканирования; компьютерная программа выполняет ZAF коррекцию для безэталонного расчёта содержания элементов.

Экспериментальные результаты

Диффузионный профиль фосфора, полученный методом ЛРСА, характеризующий проникновение фосфорной кислоты в ЭБ0 представлен на рисунке 1.

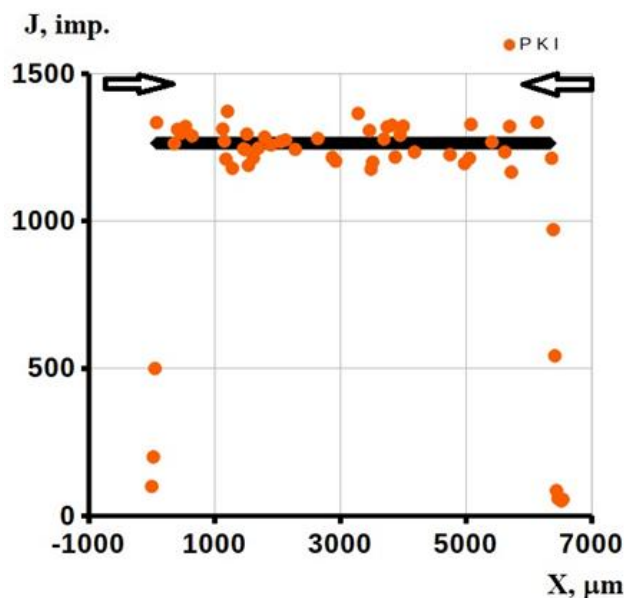


Рисунок 1. Проникновении 60 % H_3PO_4 (фосфор P, K α -линия) при +50°C в течение 11568 часов в ЭБ0; стрелки — направления диффузии

Наблюдается полное проникновение среды в полимерную матрицу при 11568 ч экспозиции, при этом распределение фосфора по образцу равномерно ($R^2 = 0,0845$). Глубины проникновения, определённые методами рентгеновского анализа, люминесцентного микроспектрозонда и методом люминесцентных капельных индикаторов [5] совпадают. Чувствительность индикатора люминор оранжево-красный 600 РТ достаточна для регистрации растворов фосфорной кислоты.

Столь значительный период наблюдения 11568 ч или около 1,5 лет для прототипа ЭБ0 обусловлен тем, что образцы биндера ЭБ0 являются объектами многолетнего эксперимента, проводимого для модельных биндеров и промышленных композитов, служащих основой эпоксидных антикоррозионных покрытий аминного отверждения имеющих длительный срок диффузионной непроницаемости.

Сравнение скоростей проникновения агрессивной среды в полимер для разных времён экспозиции приведено в таблице 1.

Скорости проникновения рассчитывали по формуле:

$$\lambda = X/\sqrt{t}, \quad (1)$$

где X — глубина проникновения кислоты в полимер, t — время проникновения кислоты в полимер.

Смыкание диффузионных фронтов при двухстороннем проникновении соответствует значению $2X/L = 1$, где L — толщина образца.

Содержание фосфорной кислоты $C_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ оценивалось по значениям содержания элементного фосфора на диффузионном профиле с пересчётом на молекулу фосфорной кислоты.

Таблица 1. Скорости проникновения λ и содержание фосфорной кислоты $C_{H_3PO_4}$ в полимере

Образец	Время экспозиции, час				
	1008		11568		
	λ , мкм/час ^{0,5}	$C_{H_3PO_4}$, % масс.	λ , мкм/час ^{0,5}	$C_{H_3PO_4}$, % масс.	2X/L
ЭБ0	24,8	88,4	>29,8	73,9	1

Отличие содержания кислоты в составе ЭБ0 для полного проникновения $C = 73,9$ масс. % от начального этапа сорбции $C = 88,4$ масс. % обусловлено видимо тем, что при полном насыщении образца кислотой ($2X/L = 1$) в полимере внутренние напряжения, увеличивающиеся при набухании, достигают максимального значения и уменьшают величину равновесной сорбции раствора кислоты.

Известно [6], что для системы полимер/диффузانت осмотическое давление в максимуме на ступенчатом фронте проникновения достигает 100 МПа.

При этом нефикианская диффузия характеризуется [7] индукционным периодом; образованием резкого диффузионного фронта, который отделяет набухший слой от исходной матрицы; существованием плавного фикианского предшественника перед резким обрывным ступенчатым фронтом; линейным распространением фронта диффузии со временем. Но, в нашем случае, плавный фикианский предшественник перед резким обрывным ступенчатым фронтом отсутствует, а распространение фронта диффузии со временем нелинейно и в координатах $X-t$.

Отличия в кинетике изменения свойств образцов эпоксидов при диффузии фосфорной кислоты проявляется, в сравнении с инертными диффузантами, и в изменении размеров образцов при набухании. Ранее нами было показано [8], что при диффузии диметилсульфоксида $(CH_3)_2S=O$ наблюдается резкий обрывной ступенчатый профиль и линейный рост относительного увеличения толщины образца $\Delta L = (L_t - L_0)/L_0$ в течение времени экспозиции.

В настоящем же эксперименте при диффузии кислоты изменение размеров нелинейно ни в координатах $\Delta L \sim \sqrt{t}$, ни в координатах $\Delta L \sim t$, что может быть обусловлено химическим взаимодействием полимера с кислотой с $pK_a = 2,148$ (I), 7,199 (II) и 12,35 (III), в то время как диметилсульфоксид $(CH_3)_2S=O$ хотя и обладает значительно бóльшим молярным объёмом $V^0 = 71,2-71,3$ см³/моль, создающим при диффузии в полимере значительные напряжения набухания, но имеет $pK_a = 35,1$ и, видимо, не проявляет выраженных, по сравнению с фосфорной кислотой, кислотных свойств по отношению к аминным центрам эпоксида.

Таким образом, процесс сорбции для сшитого эпоксида при диффузии фосфорной кислоты протекает значительно сложнее, чем в случае химически инертных диффузантов и обусловлен протеканием нескольких химических реакций анионов многоосновных кислот с аминными центрами отверждённой смолы с образованием двойного ступенчатого профиля [4, 9].

Концентрационные профили распределения фосфора (диффузанта) и углерода

(эпоксидная матрица), полученные методом ЛРСА представлены на рисунках 2 и 3.

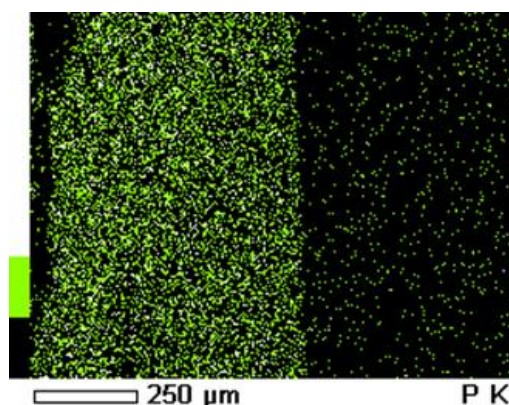


Рисунок 2. МФИ поверхности образца демонстрирует отсутствие плавного фикианского перехода от зоны проникновения (слева, зелёный цвет) кислоты (Kα-линия фосфора P) к зоне исходного полимера (справа, чёрный цвет)

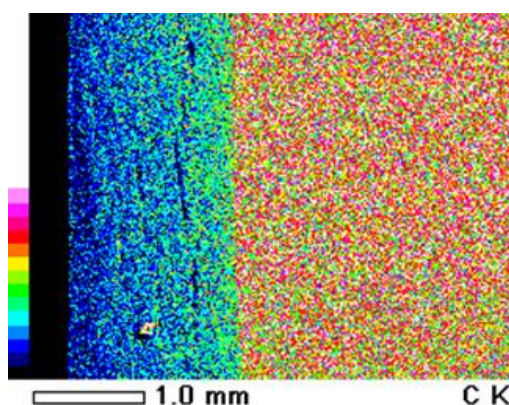


Рисунок 3. МФИ поверхности образца демонстрирует отсутствие плавного фикианского перехода от зоны проникновения (слева, сине-зелёный цвет) кислоты (Kα-линия углерода C) к зоне исходного полимера (справа, красно-оранжевый цвет)

Как видно на концентрационных профилях отсутствует плавный фикианский предшественник перед фронтом проникновения кислоты в полимер.

Несмотря на отсутствие плавного фикианского предшественника перед фронтом проникновения кислоты в полимер можно наблюдать напряжённое состояние в полимерной матрице по изменению интенсивности и спектра люминесценции (флуоресценция и фосфоресценция) полимера, в нашем случае, в области исходного полимера, не затронутого кислотой, непосредственно перед фронтом диффузанта (рисунок 4).

Достоверность предположения о перераспределении энергии центров люминесценции исходного полимера под действием внутренних напряжений демонстрирует возникновение цветовой каймы, внутри исходного полимера, контрастной по отношению к цветам зоны 1 (рисунок 4); наблюдаемая кайма отстоит от фронта глубины проникновения примерно на 50 мкм и имеет ширину X_b около 20 мкм.

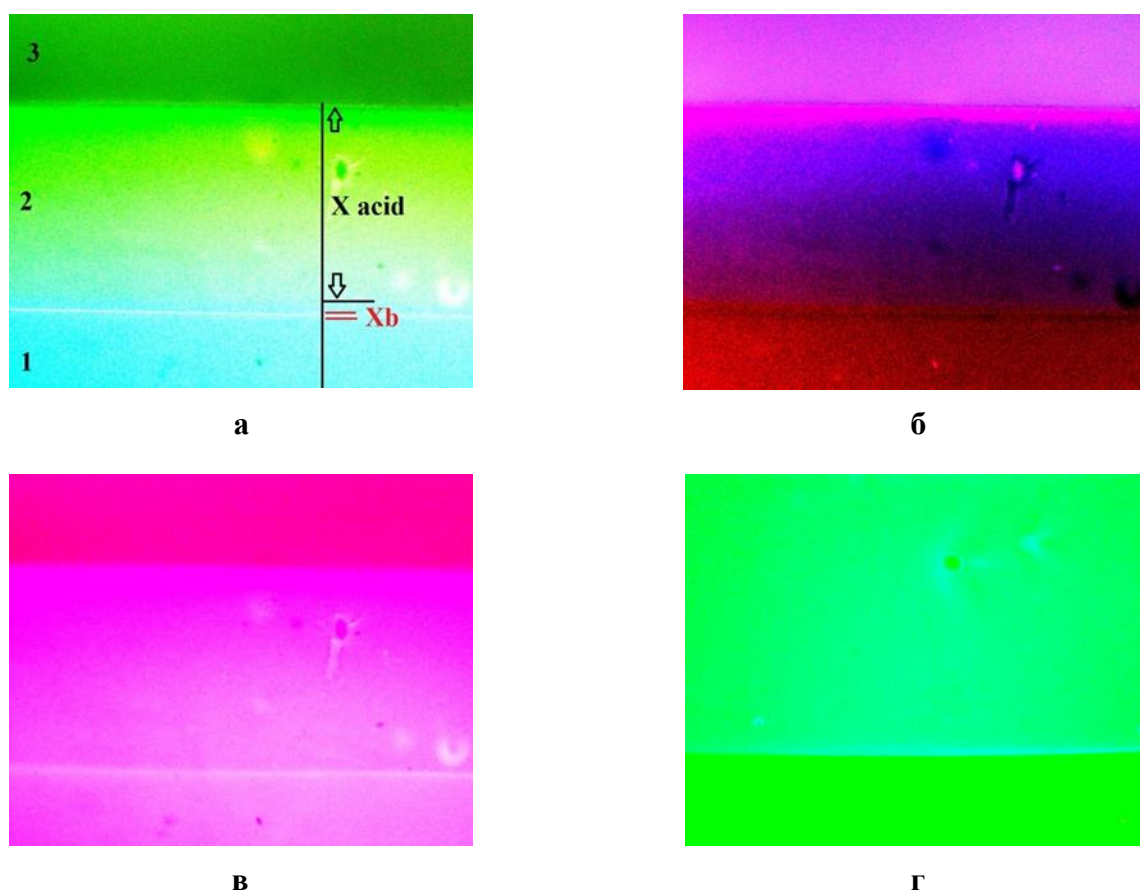


Рисунок 4. МФИ поверхности образца для диапазона UV : а – автоэкспозиция - белая полоса X_b на голубом фоне; б – негатив - чёрная полоса X_b на коричневом фоне; в – переэкспонирование - белая полоса X_b на сиреневом фоне; г – недоэкспонирование - голубая полоса X_b на зелёном фоне

Представленные данные иллюстрируют наличие цветовой каймы X_b в различных вариантах оптического экспонирования МФИ внутри области исходного полимера (зона 1) и вне области проникшей кислоты (зона 2). При этом зона 3 – это область внешнего раствора кислоты диффундирующей в полимер при экспонировании и воздух при наблюдении флуоресценция в люминесцентном микроскопе после экспонирования. Измерение глубины проникновения кислоты X_{acid} составило 1237 мкм (1235 мкм для ЛРСА).

Сканирование поверхности скола образца по координате диффузии в различных спектральных диапазонах позволяет построить распределение интенсивности флуоресценции полимерного образца в цветах колористической системы RGB – рисунок 5.

На рисунке по оси абсцисс – относительная глубина проникновения $X_a = X_{acid}/X_{acid}^{max}$; $X_a = 1$ – максимальная глубина проникновения; X_b – цветная кайма. Стрелка показывает направление диффузии.

Несмотря на условность компьютерных цветов RGB и отсутствие прямого соответствия цветов длинам волн оптического спектра, такое сканирование позволяет оперативно проанализировать взаимодействие кислоты с эпоксидом и выявить наиболее информативные области спектра для подробного анализа.

Аналогичные результаты показывает бимодальная видеоплатформа [9], которая сочетает в себе спектральную систему визуализации и стандартную видеокамеру RGB, которая в видимом спектре предсказывает 95% особенностей изображений.

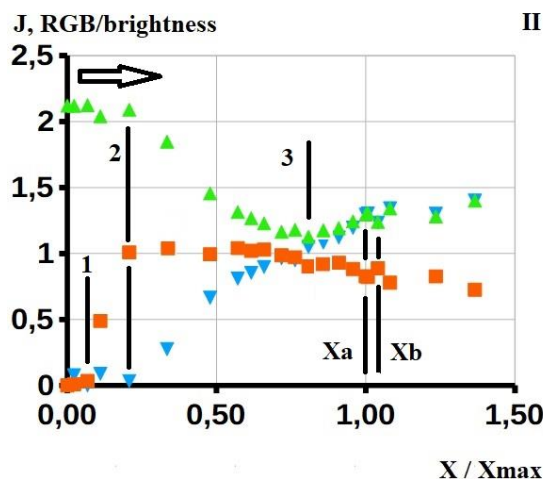


Рисунок 5. Профили изменения флуоресценции для образца ЭБ0 в цветах RGB, отнесённых к «Яркости» по координате диффузии 60 % H_3PO_4 при +50 °C в течение 11568 часов

В «зелёном» цветовом секторе системы RGB свечение хромофоров на границе образца яркое и почти вдвое интенсивнее, чем в исходном полимере при $X/X^{\max} > 1$; в контакте с кислотой свечение слабо меняется в области $X_{\text{acid}}/X_{\text{acid}}^{\max} < 0,21$ (линия 2); затем следует плавный спад «зелёного» свечения до $X_{\text{acid}}/X_{\text{acid}}^{\max} = 0,86$ (линия 3); и затем плавный рост до значений исходного полимера ($X/X^{\max} > 1$).

В «синем» цветовом секторе, в противоположность «зелёному», свечение на границе образца и до области $X_{\text{acid}}/X_{\text{acid}}^{\max} < 0,21$ (линия 2) практически полностью подавлено; затем следует плавный рост «синего» свечения до $X_{\text{acid}}/X_{\text{acid}}^{\max} = 0,86$ (линия 3); и затем плавный рост продолжается до значений исходного полимера ($X/X^{\max} > 1$), практически симбатно росту «зелёного» свечения.

В «красном» цветовом секторе в области до $X_{\text{acid}}/X_{\text{acid}}^{\max} < 0,07$ (линия 1) свечение подавлено; далее в области до $X_{\text{acid}}/X_{\text{acid}}^{\max} < 0,21$ (линия 2) быстрый скачкообразный рост; затем до $X_{\text{acid}}/X_{\text{acid}}^{\max} = 0,86$ (линия 3) плато; после $X_{\text{acid}}/X_{\text{acid}}^{\max} = 0,86$ (линия 3) слабый спад до значений исходного полимера ($X/X^{\max} > 1$).

Во всех цветовых секторах в зоне расположения каймы $X_b = 1,04$ наблюдаются локальные экстремумы – пик максимум в «красном» цветовом секторе и пики минимумы в «зелёном» и «синем» секторах, причём для $X_{\text{acid}}/X_{\text{acid}}^{\max} = 1,01$, то есть между X_a и X_b , интенсивность флуоресценции соответствует значению для исходного полимера.

Пики при $X_b = 1,04$ малы, но появляются синхронно для всех цветовых секторов и, с учётом визуального наблюдения каймы на интегральном изображении, позволяют говорить о существовании в этой области полимера, не

содержащего кислоту, но изменившего свои флуоресцентные характеристики по сравнению с полимером в глубинных зонах образца.

Во всех цветовых секторах глубина проникновения резкого фронта кислоты $X_a = 1$ парциально не проявляется, хотя на интегральном цветном изображении и его негативе хорошо и контрастно разрешима, измерима и хорошо коррелирует со значениями регистрируемыми ЛРСА.

Следует отметить, что использование компьютерной обработки изображений, конечно не заменяет спектральные измерения, но позволяет выявить особенности оптической структуры зоны проникновения и соотнести её с рентгеновским профилем химических элементов. Например, переход к негативному изображению позволяет контрастно визуализировать, в частности, области $X_{acid}/X_{acid}^{max} < 0,07$, $X_{acid}/X_{acid}^{max} < 0,21$, $X_{acid}/X_{acid}^{max} = 0,86$, которые хорошо коррелируют с деталями двойного ступенчатого профиля фосфора и цветовыми переходами рентгеновских изображений поверхности шлифов образцов.

Наблюдение оптической флуоресценции существенно уточняет состояние зоны диффузии, выявляя в исходном полимере вблизи фронта кислоты существование цветовой каймы при $X_b = 1,04$, а также парциального цветового «зелёного» минимума в области $X_{acid}/X_{acid}^{max} = 0,86$, причём обе зоны рентгеновской флуоресценцией не выявляются.

Таким образом, сочетание методов наблюдения рентгеновской и оптической флуоресценции позволяет предположить возникновение особенностей диффузионного поведения системы фосфорная кислота/аминный эпоксид под действием внутренних напряжений возникающих в полимере при интенсивном набухании.

Использование фосфорной кислоты для проявления свойств полимерных композитов, формирования МФИ и обучения нейросетей на примере особенностей её диффузии создаёт предпосылки для внесения в физико-химический алгоритм выбора диффузантов и составов композитов новых активных сред и новых модифицирующих добавок.

Упомянутый выше ДМСО служит примером диффузанта, демонстрирующего резкий ступенчатый профиль, характерный для кислот [10], хотя и характеризующегося слабовыраженными кислотными свойствами $pK_a = 35,1$ [11], $pK_a(H1) = -2,78$ [12], $pK_a(H1) = -2,16$ [13].

Другой, широко применяемый для диффузионных исследований, диффузант МЭК характеризуется $pK_a = 14,70$ [14], $pK_a(H1^{25C}) = -7,2$ [15], что позволяет описывать его как более кислый диффузант, по сравнению с ДМСО.

Однако ни оптическая, ни рентгеновская флуоресценция эпоксидных композитов не позволяет наблюдать для МЭК ступенчатый профиль распределения, характерный для кислот; МЭК в анализируемом экспериментальном алгоритме проявляет свойства эпоксиды как физически, а не химически активный диффузант.

Можно предположить, что столь существенные отличия МЭК от ДМСО и более сильных кислот обусловлены иной степенью диссоциации МЭК именно в полимерном композите аминного отверждения по сравнению с водой или

органическими растворителями.

Для нестандартного описания композитов и их цифровизации можно использовать быстро проникающие в эпоксиды кислоты и органические растворители, существенно изменяющие спектральные характеристики флуоресценции поверхностей и наблюдаемые на МФИ с их последующей обработкой.

Следует отметить важное отличие оптической флуоресценции от рентгеновской флуоресценции, а именно, регистрация оптической флуоресценции обусловлена испусканием излучения не атомами характеристических элементов диффузанта, например, серы S для ДМСО, а «быстрой» флуоресценцией или «медленной» фосфоресценцией хромофорных химических групп полимера.

Таким образом, текстура поверхности на МФИ соответствует особенностям физического или химического взаимодействия полимерной матрицы и диффузанта, то есть МФИ, полученные электронной микроскопией, и МФИ, полученные люминесцентной микроскопией, обеспечивают взаимодополняемость друг друга.

Далее представлена характерная выборка МФИ оптической флуоресценции поверхности торцевого скола полимерных образцов в различных спектральных условиях, кратностях увеличения и размерах кадров.

Конструирование МФИ, полученных наблюдение флуоресценции или фосфоресценции с помощью люминесцентного микроскопа, возможно при использовании микроскопа «на просвет» или «на отражение».

Одним из режимов конструирования МФИ является предварительная обработка изображения структуры композита программой Altami Studio 3.5.0 для наблюдения «на просвет».

На рисунке 6 представлено изображение на просвет исходного, без воздействия среды, образца ЭБ2 модифицированного микрокапсулированным ингибитором коррозии (МИК) в диапазоне возбуждения/наблюдения UV (ультрафиолет) 250–290 нм/330–400 нм; увеличение 4х (2,67 мкм/пкс); камера UCMOS 14000 КРА; режим 4096×3288; экспозиция 435 мкс.

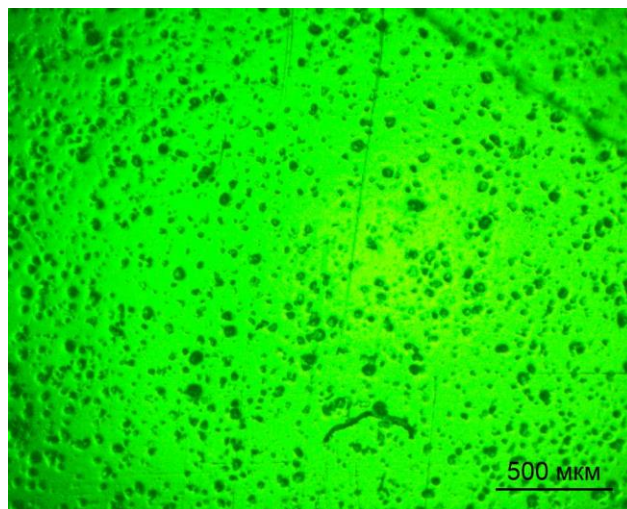


Рисунок 6. Микрофотоизображение распределения МИК в образце ЭБ2

Для обработки МФИ программой Altami Studio 3.5.0 был выбран Инструмент «Маркер»; Цвет выделения – Чёрный; Адаптивный; Размер блока 187; Константа 0; выделение объектов «Площадь, мкм²»; результаты представлены на рисунке 7.

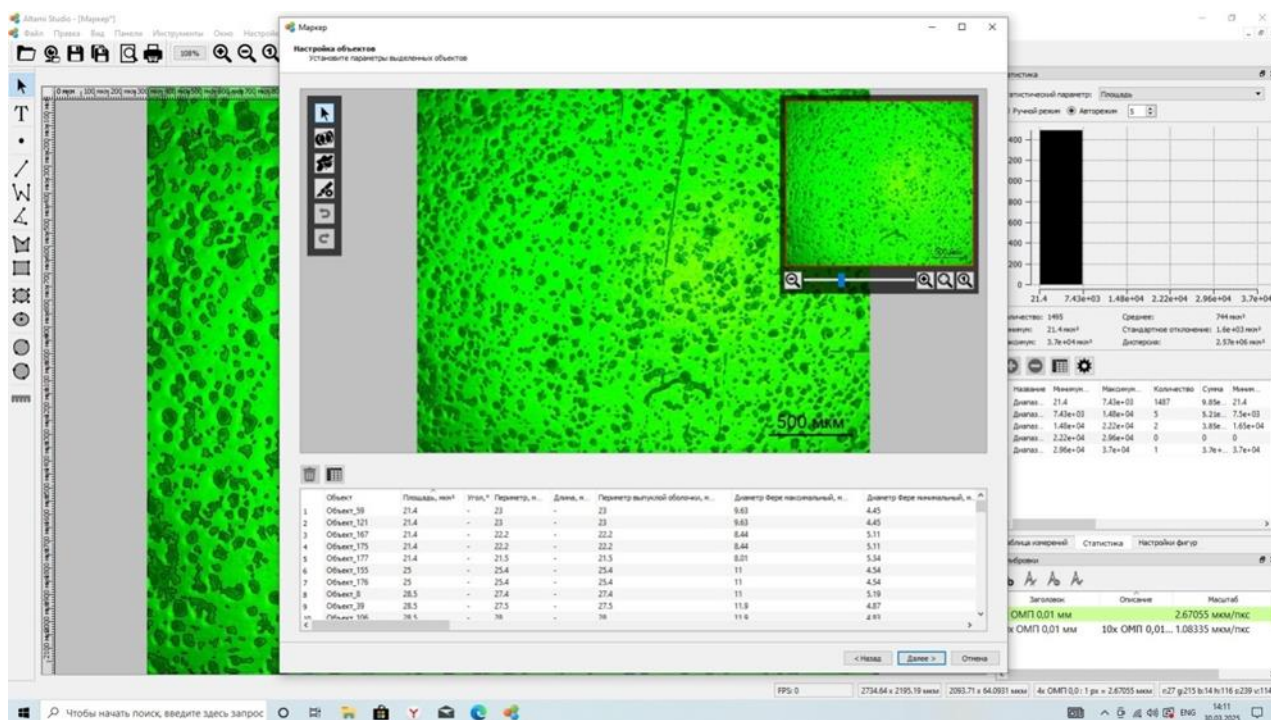


Рисунок 7. Окно результатов обработки МФИ программой Altami Studio 3.5.0; Инструмент «Маркер»

Результатом обработки МФИ является массив объектов «Площадь, мкм²», позволяющий построить распределения доли микрокапсул определённой площади (рисунки 8–10).

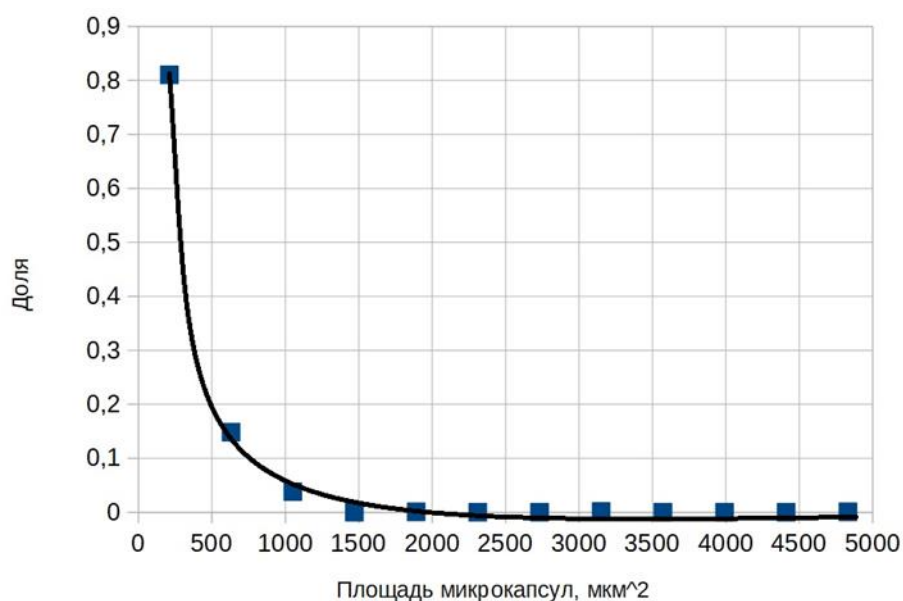


Рисунок 8. Гистограмма распределения доли микрокапсул в плёнке по площади для всех объектов

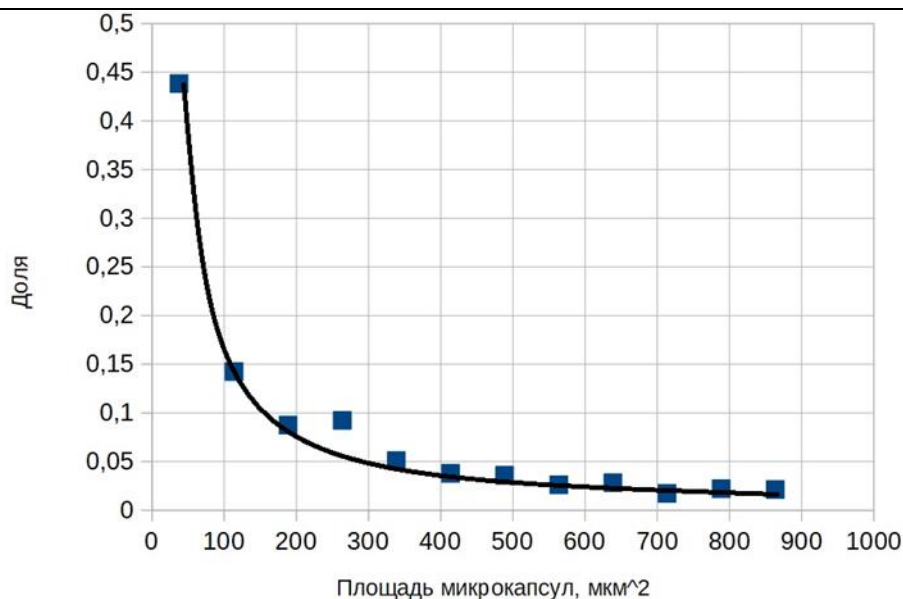


Рисунок 9. Гистограмма распределения доли микрокапсул в плёнке по площади для объектов площадью менее 900 мкм²

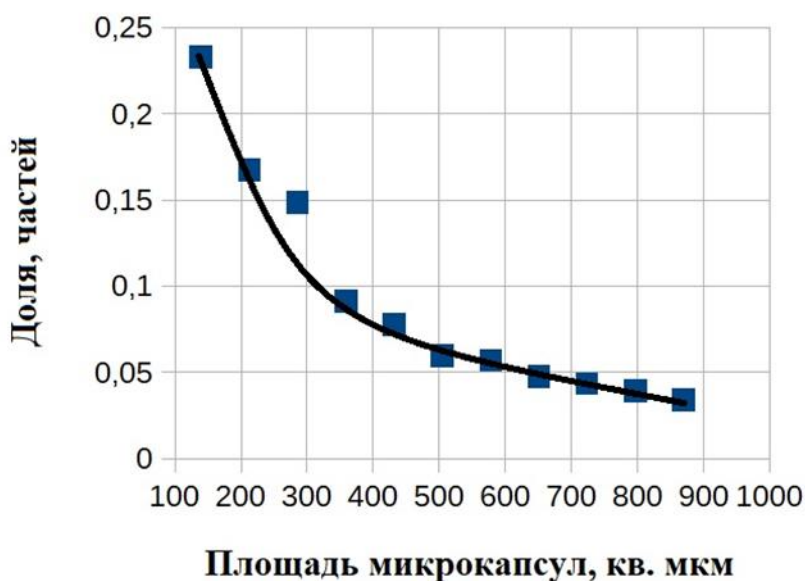


Рисунок 10. Гистограмма распределения доли микрокапсул в плёнке по площади для объектов площадью более 100 мкм² и менее 900 мкм²

Анализ гистограмм предварительной обработки МФИ с выделением микрокапсул и определение их площади позволяет говорить о том, что на графиках наблюдаются отклонения от монотонности в области 250–300 мкм² с долей частиц 0,08–0,16.

Таким образом, режим «на просвет» позволяет выявлять с помощью цифровизации МФИ особенности приготовления и последующего калибровочного просеивания МИК.

Режим конструирования МФИ при наблюдении «на отражение» рассмотрен далее.

На рисунке 11 представлены МФИ для адаптивных композитов МАК1

исходный образец и образец после воздействия ДМСО при +20°C в течение 4 часов; объектив PL 4x/0,10 ∞ /–; экспозиция E указана в мкс; автоэкспозиция AE составляет 350000; режим регистрации кадра – 2048×1644 пикселей.

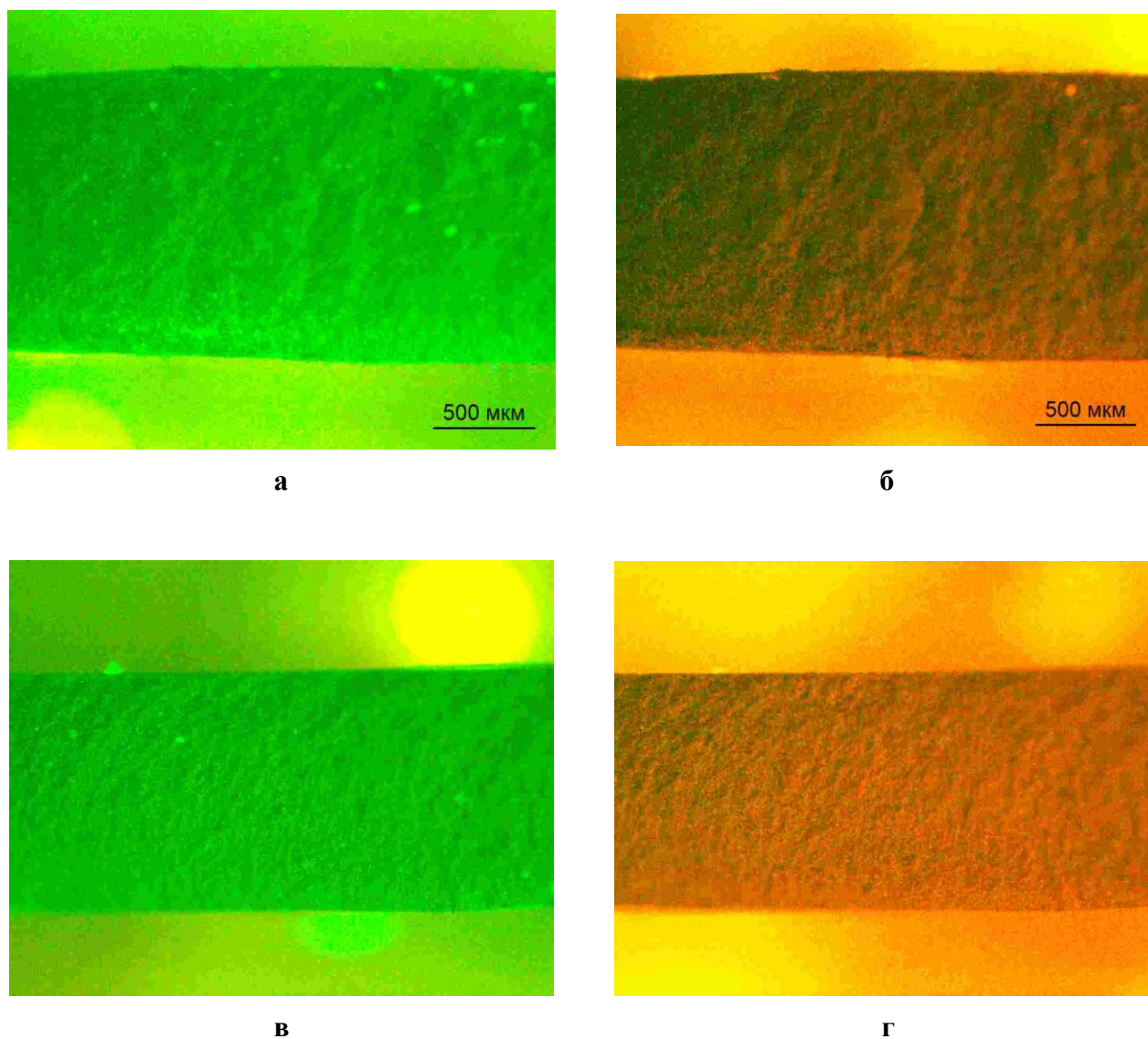


Рисунок 11. МФИ флуоресценции поверхности торцевого скола МАК1 исходный образец в диапазонах: а – UV, E 511910 мкс; б – G, E 1999998 мкс и образец после воздействия ДМСО в – UV, AE 350000 мкс; г – G, E 1999998 мкс

На рисунке 12 представлены МФИ для адаптивных композитов МАК3 исходный образец и образец после воздействия ДМСО при +20°C в течение 4 часов; объектив PL 4x/0,10 ∞ /–; экспозиция E указана в мкс; автоэкспозиция AE составляет 350000 мкс.

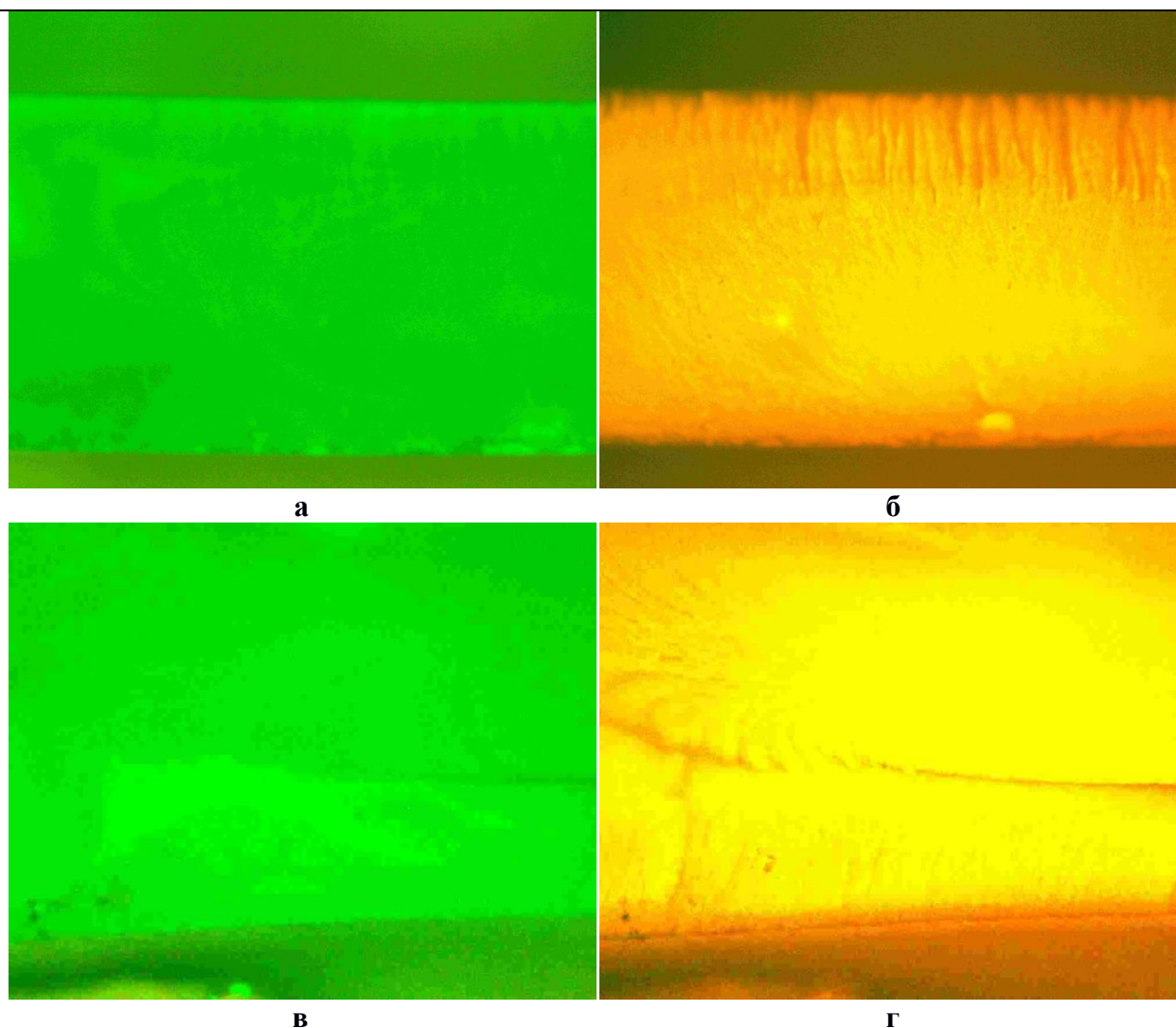


Рисунок 12. МФИ флуоресценции поверхности торцевого скола МАК3 исходный образец в диапазонах а – UV, E 200589 мкс; б – G, E 142675 мкс и образец после воздействия ДМСО в – UV, E 218422 мкс; г – G, E 218422 мкс

На рисунке 13 представлены МФИ для адаптивных композитов МАК4 исходный образец; объектив PL 4x/0,10 ∞ /–; экспозиция E указана в мкс; автоэкспозиция AE составляет 350000 мкс.

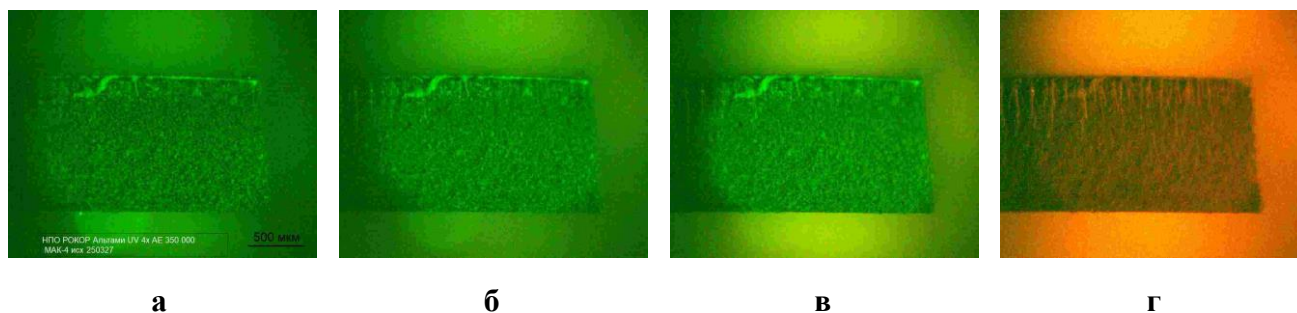


Рисунок 13. МФИ флуоресценции поверхности торцевого скола МАК4 исходный образец в диапазонах а – UV, б – V, в – B, г – G; для всех МФИ AE 350000 мкс и режим 1024×822 пикселей

Представленные рисунки демонстрируют возможности конструирования

МФИ при наблюдении «на отражение» как для исходных образцов, так и для образцов после воздействия среды. Возможно использование режимов одного спектрального диапазона, двух максимально отстоящих диапазонов и всех четырёх диапазонов. Экспонирование возможно осуществлять как при автоматическом выборе фотокамеры, так и экспертно в диапазоне практически от 0 до 1 999 998 микросекунд.

Кроме того, инструменты программы Altami Studio позволяют обрабатывать изображение для поверхностей образца с сильно развитым рельефом или для боковых поверхностей микротрещин в покрытии после воздействия среды. Это программно фокусированное изображение особенно важно при проведении последующего фрактального анализа текстур МФИ.

На рисунке 14 представлена последовательность изменения фокуса при съёмке участка поверхности адаптивного композита МАК2, исходный образец, для которого перед мультифрактальной обработкой МФИ программно создаётся чёткое фокусированное изображение всего участка анализируемой поверхности (рисунок 15). Кратность увеличения соответствует объективу PL 10x/0,25 ∞ –; диапазон UV.

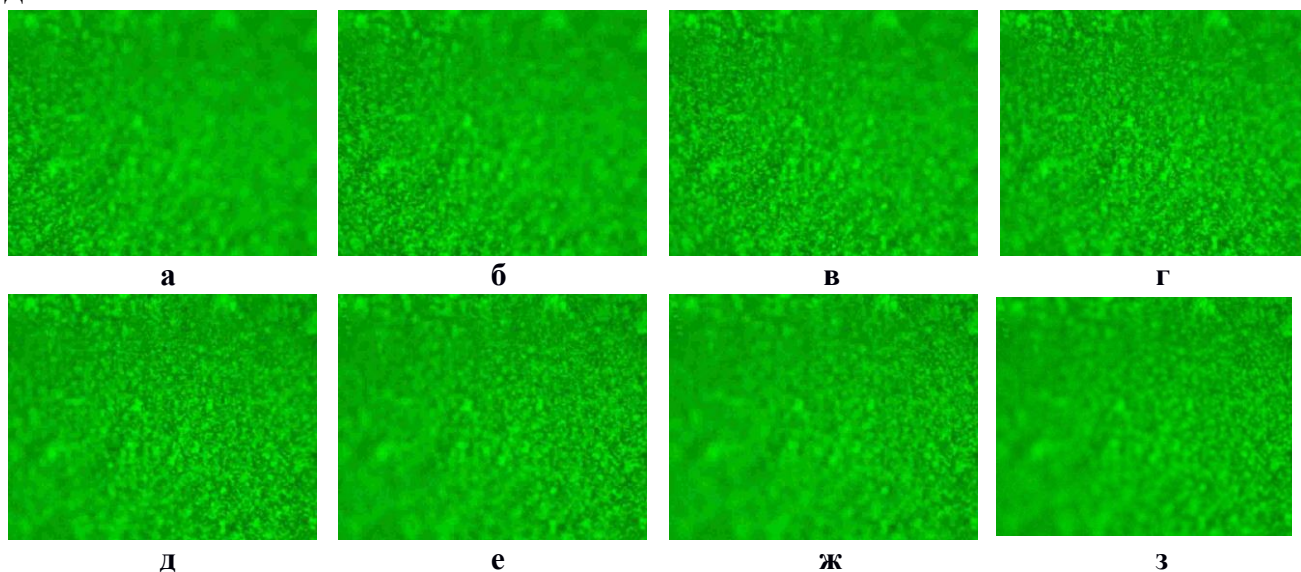


Рисунок 14. Расфокусированное МФИ участка поверхности адаптивного композита МАК2 исходный образец, движение фокуса осуществляется от рисунка а к рисунку з

Так как в исходном виде кадры размером а – 4096×3288 пикселей и даже б – 1024×822 пикселей представить без потери качества изображения непосредственно с тексте сложно из-за их большого объёма (более 53 Мб) и ограниченных возможностей цветных принтеров, на рисунке 15 представлены их иллюстрации в 16-ти цветном формате; тем не менее различия изображений хорошо видны, а последующая цифровизация проводится для исходных полноразмерных файлов.

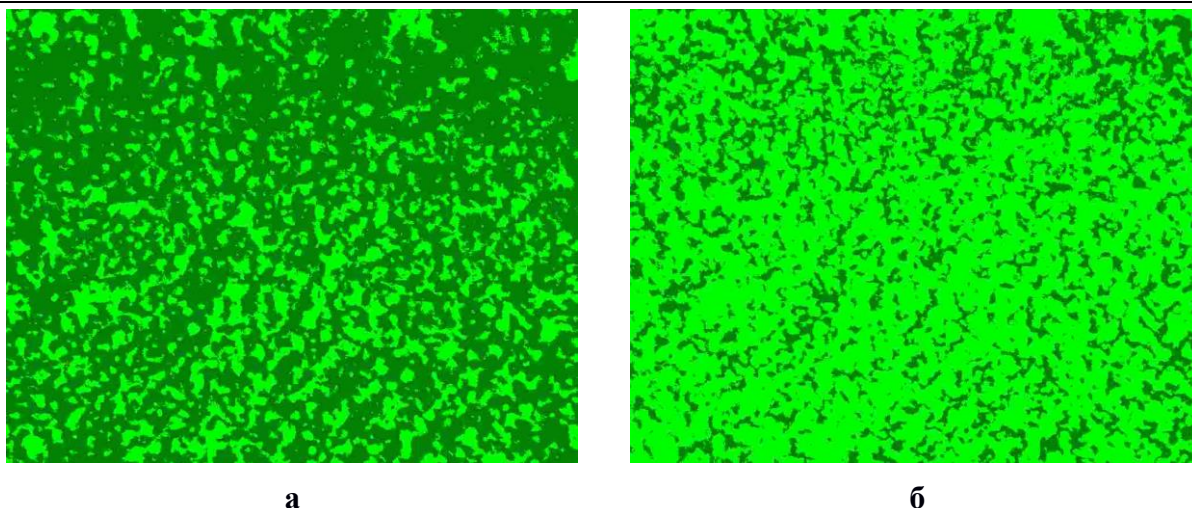


Рисунок 15. Сфокусированное МФИ (16-ти цветный формат) участка поверхности адаптивного композита МАК-2 исходный образец для а – AE 350000 мкс, б – E 511910 мкс

Таким образом, представленные на рисунках МФИ наиболее характерные примеры оптической флуоресценции поверхности торцевого скола полимерных образцов показывают, что при различных спектральных условиях (UV , V , B , G), кратностях увеличения (4х и 10х) и размеров кадров (4096×3288 пикселей, 2048×1644 пикселей и 1024×822 пикселей) возможно формирование высококачественных МФИ для проведения последующего мультифрактального анализа.

Благодарности

Работа выполнена в рамках программы государственной поддержки центров Национальной технологической инициативы на базе образовательных организаций высшего образования и научных организаций (Центр НТИ "Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества" на базе МГТУ им. Н.Э. Баумана).

Литература

1. В.А. Головин и А.Б. Ильин, Перспективы использования оптических методов для контроля диффузионных процессов в полимерных противокоррозионных покрытиях, *Сборник докладов Международная научно-техническая конференция «Оптические технологии, материалы и системы» («Оптех-2023»)*, Москва: Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА, 2023.
2. В.А. Головин и А.Б. Ильин, Регулирование спектральных характеристик люминесценции безметаллового эпоксидного фосфора анионами кислот, *Сборник трудов Международная научно-техническая конференция «Оптические технологии, материалы и системы» («Оптех-2021»)*, Москва: Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА, 2021.

3. В.А. Головин и А.Б. Ильин, Длительная флуоресценция эпоксидно-каучуковых материалов, *Сборник трудов Международная научно-техническая конференция «Оптические технологии, материалы и системы» («Оптотех-2021»)*, Москва: Институт перспективных технологий и индустриального программирования РТУ МИРЭА, 2021.
4. V.A. Golovin, A.B. Il'in and A.D. Aliev, Diffusion of mineral acids into an epoxy coating. Phosphoric acid diffusion model, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 4, 1587–1605. doi: [10.17675/2305-6894-2020-10-4-13](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-10-4-13)
5. В.А. Головин, А.Б. Ильин и Ю.В. Емельянов, Исследование диффузии кислот в полимерные покрытия методом люминесцентных индикаторов, *Сборник Противокоррозионная защита в химической промышленности*. М.: НИИТЭХИМ. 1985. с. 87–95.
6. N.L. Thomas and A.H. Windle, A theory of case II diffusion, *Polymer*, 1982, **23**, no 4, 529–542.
7. P.F. Paul Nealey, Diffusion of Diluents in Glassy Polymers, *Thesis (Ph. D.) Massachusetts Institute of Technology, Dept. of Chemical Engineering*, 1994, 17–25.
8. V.A. Golovin and A.B. Il'in, Composite protective coatings. Resistance to acid penetration of coatings based on epoxy resins, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020, **9**, no. 2, 1530–1549. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-4-22](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-22)
9. C.H. Lee, C.M. Bachmann, N.B. Nur, K.E. Union, C.S. Lapszynski and D.J. Shiltz, Coordinating high-resolution hyperspectral and RGB video acquisition of dynamic natural water scenes, *J. Appl. Remote Sens.*, 2025, **19**, no. 2, 024507. doi: [10.1117/1.JRS.19.024507](https://doi.org/10.1117/1.JRS.19.024507)
10. V.A. Golovin and A.B. Il'in, Diffusion of highly corrosive media (HCM) into protective polymer coating materials, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2020. **9**, no. 4, 1329–1366. doi: [10.17675/2305-6894-2020-9-4-8](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-8).
11. W.R. Sulfoxides, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. (1999–2014). New York, NY: John Wiley & Sons. Online Posting Date: Dec 4, 2000.
12. P. Haake and R.B. Cook, *Tetrahedron Letters*. – 1968, no. 427.
13. D. Landini, G. Modena, G. Scorrano and F. Taddei, Acid-base behavior of sulfoxides. Measurement of pK_a values by ultraviolet and nuclear magnetic resonance techniques, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, no. 24, 6703–6707.
14. J.A. Riddick, W.B. Bunger and T.K. Sakano, *Organic Solvents-Physical Properties and methods of purification. – Fourth Edition.*, Techniques of Chemistry, II. – New York, NY: John Wiley and Sons., 1985, 1295 p.
15. H.J. Campbell and J.T. Edward, Ionization of organic compounds in acid. I. Aliphatic ketones, *Can. J. Chem.*, 1960, **38**, no. 11, 2109–2116. doi: [10.1139/v60-286](https://doi.org/10.1139/v60-286)

Luminescent micro-photo-images for digitalization of diffusant penetration into epoxy binders and adaptive composites for anticorrosive coatings

V.A. Shchelkov and A.B. Il'in*

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, 31-4, Leninsky Prospect, 119071, Moscow, Russia

**e-mail: ilinab@list.ru*

Abstract

Diffusion studies of the penetration of phosphoric acid, dimethyl sulfoxide, and methyl ethyl ketone solutions into modified amine-cured epoxides have been carried out. A zone of polymer fluorescence change has been detected under the influence of internal stresses arising from swelling in phosphoric acid. It is shown that under various spectral conditions for observing the fluorescence of epoxy binders and adaptive composites when exposed to phosphoric acid or dimethyl sulfoxide, it is possible to digitalize MPIs for subsequent multifractal analysis.

Keywords: *epoxy binder, adaptive composite, anti-corrosion coating, internal stresses, phosphoric acid, dimethyl sulfoxide, fluorescence spectrum, phosphorescence time, micro-photo-images, digitalization, multifractal analysis*