

УДК 620.193.2

Метод исследования дефектности композитов полимерных антикоррозионных покрытий в высокоагрессивных средах

**В.А. Головин,¹ А.Б. Ильин,*¹ О.Б. Бутусов,^{1,2} А.Д. Алиев,¹
В.А. Щелков¹ и Г.С. Пупченков¹**

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский просп.31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Российская Федерация, Москва

*E-mail: ilin@rocor.ru

Аннотация

Проведена количественная оценка, как начальной неоднородности структуры эпоксидных композитов, так и анализ её развития под действием агрессивных сред методом локального рентгеноспектрального анализа распределения частиц неорганических наполнителей. Статистическая обработка профилей локального рентгеноспектрального анализа позволяет ускоренно оценить изменение размеров ID и доли P различных элементов структуры каркаса неорганического наполнителя при воздействии физически и химически активных агрессивных сред. При наполнении системы на основе адаптивной эпоксидно-фенолоформальдегидно-фурановой ЭФФ матрицы оксидом хрома Cr_2O_3 наблюдается комплексный эффект уменьшения доли P и размера ID .

Ключевые слова: эпоксидные композиты, дисперсный наполнитель, антикоррозионные покрытия, поры, дефекты, диффузия, локальный рентгеноспектральный анализ, вейвлет преобразование

Doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-4-93-117](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-4-93-117)

Введение

Эффективность защитных полимерных покрытий в значительной степени определяется их барьерными свойствами по отношению к наиболее агрессивным компонентам технологических растворов, таким как кислоты, щёлочи, их соли, растворённые газы, легколетучие пары, аэрозоли окислителей и их смеси с органическими растворителями.

Несмотря на широкий круг полимерных основ для формирования композиций, абсолютно непроницаемых барьерных полимерных покрытий сформировать не удаётся, поскольку в полимерных материалах наблюдается сопоставимый массоперенос проникающих сред как по порам и дефектам, так и по диффузионному механизму.

При эксплуатации покрытий в агрессивных средах особенно важно то, что поры могут быть не только изначально технологические, но и развиваться или возникать при воздействии агрессивной среды. При этом следует отметить, что развитие пор может стимулироваться диффузионным проникновением компонентов среды, которое имеет ряд особенностей связанных с разделением потоков воды и электролита. Так известно, что при проникновении химически активных электролитов таких как кислоты, кислые соли или растворители с кислотными свойствами процесс массопереноса сопровождается формированием ступенчатого диффузионного профиля [1–4] и ростом локальных внутренних напряжений вследствие неоднородного набухания.

Современное противокоррозионное материаловедение идет по пути создания так называемых «умных» покрытий с эффектом самоблокирования технологических и эксплуатационных дефектов за счет взаимодействия проникающей среды с активными добавками в композите [5, 6]. Для таких материалов важной задачей является как детектирование и количественная оценка исходных пористости, так и ее развитие, в том числе количественная оценка динамики «самозалечивания» при взаимодействии с агрессивной средой.

Цель настоящего исследования – проверка методического подхода для количественной оценки начальной дефектности материала полимерного покрытия с дисперсным наполнителем и последующего развития технологической дефектности полимерных антикоррозионных композиционных покрытий, в том числе адаптивных, в агрессивных жидких средах.

Объекты и методы исследования

Объекты исследования

В качестве объектов исследования использовались модельные композиты на основе промышленных эпоксидных реактопластов аминного отверждения как наиболее распространенных и перспективных материалов для полимерных покрытий. Составы композитов аминного отверждения и их характеристики представлены в Таблице 1.

В качестве диффузантов использовались метилэтилкетон (МЭК) и диметилсульфоксид (ДМСО) квалификации х.ч., время экспозиции 24 часа, температура +20°C. Ранее [3] диффузия ДМСО исследована методами ЛРСА и люминесценции и показала наличие резкой границы проникновения и ступенчатых диффузионных профилей, то есть ДМСО при сорбции и диффузии в эпоксидах демонстрирует характерные для кислот или их кислых солей взаимодействия с реакционноспособными группами сшитой аминами полимерной сетки [4].

Величины привесов P и глубин проникновения X после экспозиции длительностью 24 часа при температуре +20°C в среде диффузантов также представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Характеристики эпоксидных композитов аминного отверждения.

№	Полимерная основа композита аминного отверждения	Наполнитель	Дисперсность наполнителя d , мкм	Объёмная доля наполнителя N_f
G1	Эпоксидный композит (ЭК)	TiO ₂	0,19–0,25	0,378
G2		Fe ₂ O ₃	0,20–0,60	0,223
G3		Fe ₂ O ₃ + УНТ*	0,20–0,60	0,223
G4	Эпоксидно-фенолоформальдегидно-фурановый (ЭФФ) композит	Cr ₂ O ₃	0,20–0,30	0,099
G5		TiO ₂	0,19–0,25	0,121

*УНТ – углеродные нанотрубки с размерами D 1,2...2,0 нм/ $L > 5$ мкм

Методы исследования

Одним из доступных способов оценки структуры наполненных полимерных композитов и её эволюции в процессе проникновения агрессивной среды может быть получение «карты» распределения межчастичных расстояния ID (Interparticle Distance); такие карты определения ID в основном основаны на технологиях визуального анализа характерных поверхностей [11].

Так для наполненных композитов на основе полиэтилена низкой плотности предлагается использовать ряд флуоресцентных методов визуализации распределения, что позволяет идентифицировать различные дисперсионные состояния наполнителей, от "случайного", "равномерного" до "кластеризованного" в композите [11].

Однако оптическая флуоресценция хромофорных центров полимерной матрицы хорошо наблюдается только в том случае когда наполнитель не вызывает тушения флуоресценции полимера и не гасит флуоресцентное свечение исследуемого образца. К сожалению, эта «прозрачность» возможна для модельных полимерных матриц и практически отсутствует для промышленных покрытий на основе эпоксидных смол с высокими степенями наполнения.

Описан метод рентгеновской наноконьютерной томографии с синхротронным излучением с пространственным разрешением 2...10 мкм [13], 1 мкм [14] который эффективен в исследовании структуры сети наполнителей. Однако эта технология базируется на крупномасштабных и дорогостоящих научных приборах с ограниченным доступом, что лишает её широкого применения в исследованиях наполненных композитов [12, 15].

Известны также попытки использовать просвечивающую электронную микроскопию (TEM) для измерения ID в полимерных наноконьютерных композитах [16–22] с построением 2D [23, 24] и 3D [25–27] распределений ID и атомно-силовую микроскопию (AFM).

В рамках направления данной работы следует выделить сканирующую электронную микроскопию (SEM) [31] с локальным микроанализом для изучения состава и морфологических особенностей сшитых композитов.

Важным преимуществом данного метода является то, что он позволяет одновременно исследовать как диспергирование в полимерной матрице неорганических наполнителей, так и получать профили диффузии и величину сорбции большинства сорбируемых кислот и солей и тем самым четко охарактеризовать изучаемые области полимерного композита при его экспозиции в агрессивной среде.

Вместе с тем надо отметить, что SEM не может наблюдать пространственное распределение наполнителя глубоко внутри композита, но пригодна для выявления особенностей морфологии и распределения наполнителя на поверхности торцевого разрыва или скола образца [11].

Известны [32] попытки травления этой поверхности в низкотемпературной плазме на глубину не менее половины ожидаемого диаметра наиболее крупных частиц с последующим анализом этой поверхности методом сканирующей зондовой микроскопии. Однако разрушение поверхностных полимерных микро- или наноплёнок вокруг частиц наполнителя может существенно менять топологию, модуль упругости и кривизну участков исследуемой поверхности [33], что вызывает появление неверно трактуемых артефактов.

В настоящей статье авторы не подвергают какой либо обработке поверхность торцевого скола и предлагают для определения межчастичного расстояния ID использовать не оптическую, а рентгеновскую флуоресценцию, а именно, метод локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) [34, 35] хорошо зарекомендовавший себя при исследовании диффузии и сорбции как модельных, так и промышленных высоконаполненных эпоксидов [1], [2] и является основным методом, используемым для получения количественной информации о составе и размерах частиц наполнителя в полимерных композитах.

Схема регистрации ЛРСА профилей ID представлена на Рисунок 1. Исследования проводили на электронном микроскопе JSM-6060 с рентгеновским спектрометром с энергетической дисперсией EDX и ZAF коррекцией.

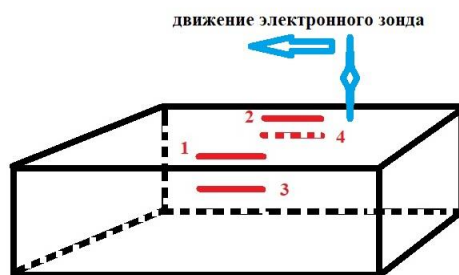


Рисунок 1. Расположение линий сканирования торцевого скола (1 и 2) и боковых поверхностей образца (3 и 4).

Протяжённость линий сканирования 1–4 составляет 25,55 мкм, расстояние от краёв образца составляет 100 мкм, что для экспонированных в средах образцов соответствует движению электронного зонда по сколу. Для набора статистически необходимого количества точек могут быть исследованы несколько анализируемых зон внутри характерных областей проникновения диффузанта.

*Методика «очистки от шума» результатов рентгеновской флуоресценции
наполненного композита по линии сканирования*

Очистка сложных сигналов от высокочастотной шумовой компоненты является одной из важных задач современной информационной технологии, для решения которой разработано большое количество математических методов и компьютерных алгоритмов и программ анализа экспериментальных результатов.

Среди них выделяются два метода, а именно, исключение шума тренда по критериям его принадлежности к классу почти-периодических функций [36]; очистка экспериментального сигнала от шумов многоуровневыми дискретными вейвлет-преобразованиями [37].

В настоящей статье авторы остановились на многомасштабных вейвлет-преобразованиях ранее опробованных при прогнозировании свойств композиционных материалов по микрофотографиям их структуры [38] или профилям распределения маркерных элементов в локальном рентгеноспектральном анализе.

Дискретный вейвлет-анализ [39–41] разделяет сложный сигнал на компоненты, представляющие собой разночастотные сигналы, и после реконструкции из полученного сигнала удаляются ненужные частоты, что получило название «очистка сигналов от шумов».

Применение вейвлет-анализа обусловлено прояснением локализации различных компонент сигнала подавлением шумов и определения параметров сигнала по результатам наблюдений, особенно для составляющих сигнала, которые не выявляются в экспериментальных данных преобразованиями Фурье. Кроме того, по сравнению с Фурье, вейвлеты значительно более точно иллюстрируют локальные особенности сигналов, вплоть до резких скачков - разрывов первого рода, что характерно для анализируемых в статье распределений дискретного наполнителя в полимерной матрице.

Используемая в статье процедура очистки одномерных цифровых сигналов от высокочастотных шумов основана на алгоритме многоуровневых дискретных вейвлет-преобразований, причём, многоуровневость и многомасштабность дискретных вейвлет-преобразований являются одним из главных преимуществ алгоритма для очистки сигналов от шумов [37] при прогнозировании свойств композиционных материалов по микрофотографиям их структуры [38] или профилям распределения маркерных элементов в локальном рентгеноспектральном анализе.

Как правило, выбор детализации экспериментальных профилей очищенных от шума является компромиссом между задачей сохранения имеющихся высокочастотных компонент сигнала и удаления шума, так как вместе с шумом нельзя удалять часть полезного сигнала. При анализе на каждом новом положении вейвлета вычислялась взаимная корреляция исходного сигнала и вейвлета и/или может использоваться простой коэффициент корреляции Пирсона между сигналом и вейвлетом для выбора уровня детализации.

В нашей работе использовались экспертные физико-химические оценки, и

для частиц размером 0,2...1 мкм оптимальным был выбор использования разложения сигнала на третьем уровне детализации. Линия сканирования длиной 25,55 мкм сканировалась с шагом 0,05 мкм, что позволяло определить интенсивность сигнала в 512 точках профиля, а с учётом очистки от шума находились 27...31 локальный максимум в каждой области сканирования. Дистанции ID между ними мы рассматривали как наиболее крупные и опасные с физико-химической точки зрения экстремумы в композите способствующие прорастанию трещин.

Результаты исследования и их обсуждение

Исходя из задач настоящей работы рассмотрение результатов проведено по следующей схеме:

- а) Исходная дефектность материалов покрытий с типичными наполнителями, используемыми в рецептурах традиционных эпоксидных и химически стойких композитов, модифицированных активными олигомерами;
- б) Эволюция исходной и развитие технологической дефектности в указанных выше материалах в процессе экспозиции в физически активных органических растворителях;
- в) Эволюция исходной и развитие технологической дефектности в указанных выше материалах в процессе экспозиции в химически активных элементоорганических диффузантах.

Оценка исходной дефектности наполненных полимерных композитов

На Рисунках 2–6 показаны исходные экспериментальные профили (точки) и сглаженные [37, 38] очисткой от шума (линии) для распределения характеристических элементов (Ti, Fe) в наполнителях, вводимых в состав эпоксидных композитов аминного отверждения G1 (Ti), G2 (Fe) и G3 (Fe+УНТ).

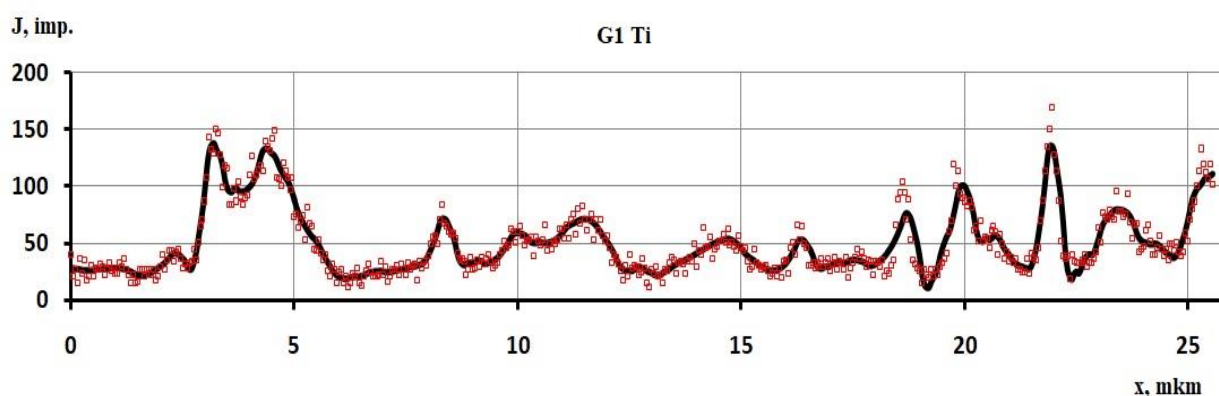


Рисунок 2. Профиль распределения Ti в исходном эпоксидном композите ЭК аминного отверждения G1.

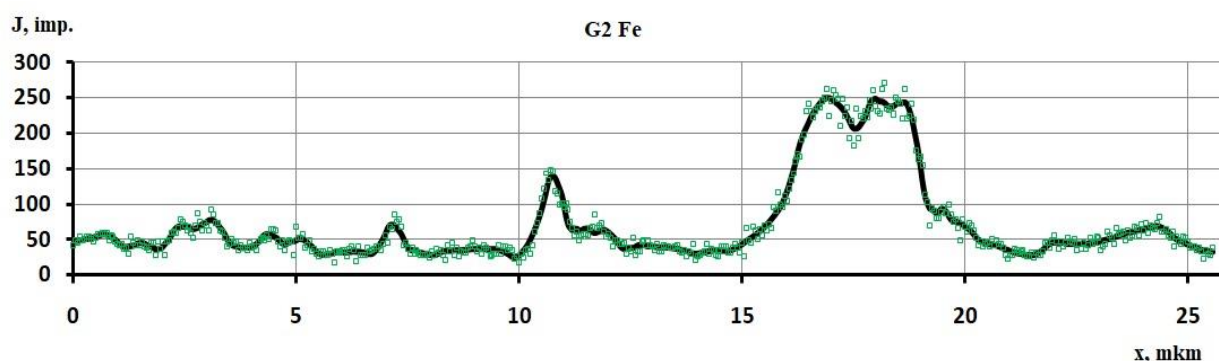


Рисунок 3. Профиль распределения Fe в исходном эпоксидном композите ЭК аминного отверждения G2.

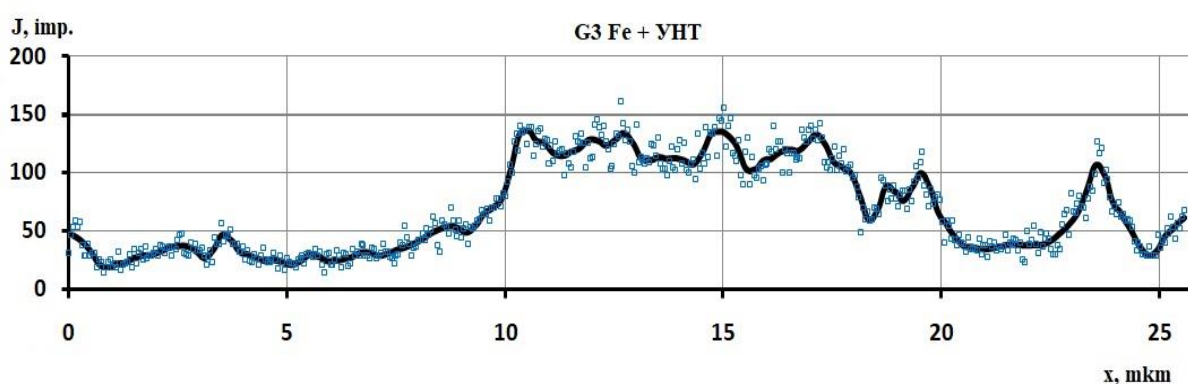


Рисунок 4. Профиль распределения Fe в исходном эпоксидном композите ЭК аминного отверждения G3+УНТ.

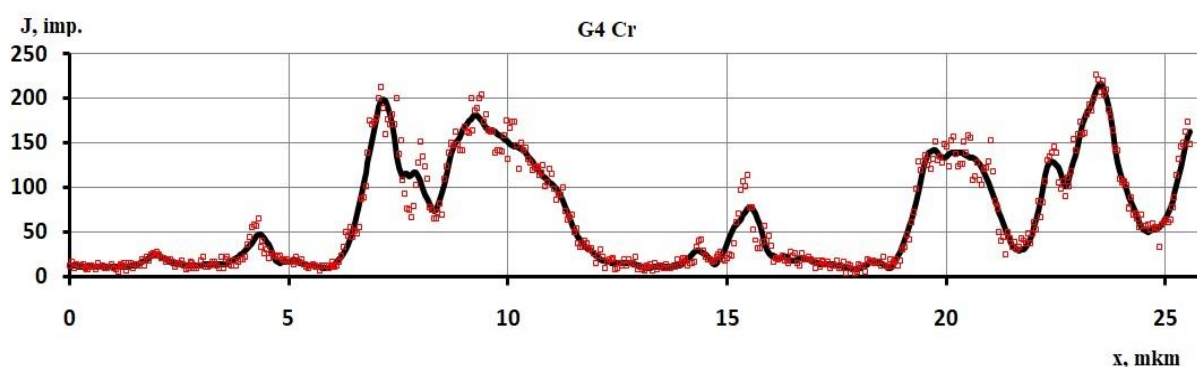


Рисунок 5. Профиль распределения Cr в исходном эпоксидном композите ЭФФ аминного отверждения G4.

Дистанции ID между соседними локальными максимумами очищенного от "шума" профиля принимались как расстояния между частицами наполнителя в композите.

Экспериментальные значения ID для исходных композитов сравнивались с теоретически возможным значением ID идеализированной полимерной матрицы с различными степенями наполнения.

Расчёт теоретически возможного размера расстояния между частицами для исходного композита основан на модели равномерного распределения идеальных

сферических частиц в ячейках объёма полимера (Рисунок 7).

Расчёт возможного расстояния L между частицами наполнителя или минимально возможного размера расстояния ID при его равномерном распределении в полимерной матрице (Таблица 2) проводился через долю объёма ячейки композита занимаемого сферической частицей наполнителя.

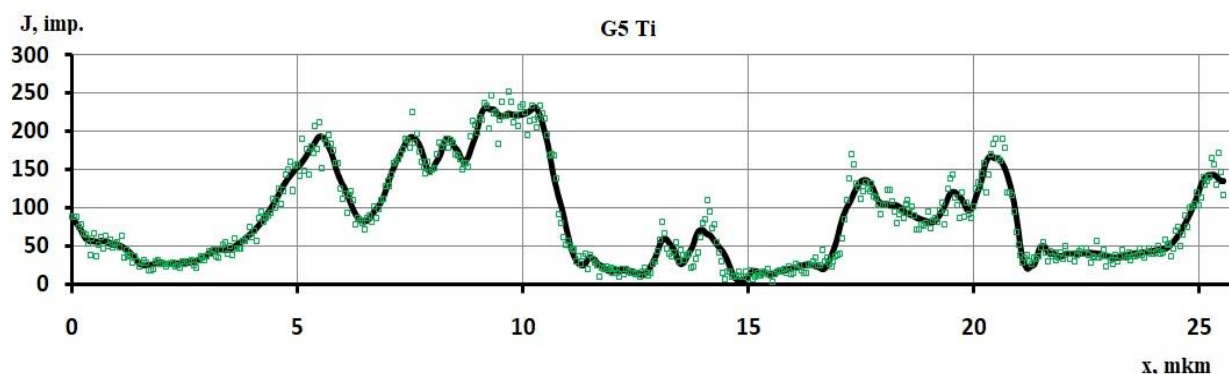


Рисунок 6. Профиль распределения Ti в исходном эпоксидном композите ЭФФ аминного отверждения G5.

При этом исходили из следующих посылок - объём частицы наполнителя в ячейке модельной матрицы $V_f = 4/3\pi(d/2)^3$; объём элементарной ячейки матрицы $V_m = V_f/N_f$ — (Таблица 1), где N_f — объёмная доля наполнителя; величина модельной $ID_{\text{теор}}$ рассчитывается как $L = \sqrt[3]{V_m}$.

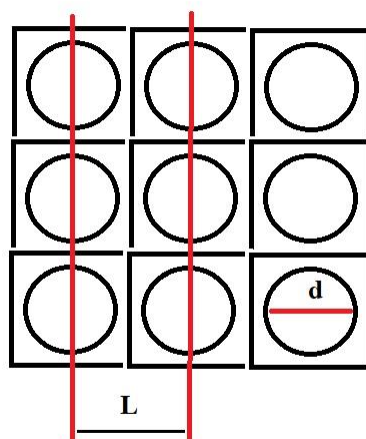


Рисунок 7. Модель распределения частиц в объёме полимера.

Полученные экспериментальные значения ID сортировались от минимума к максимуму, определялся размах значений полученного массива точек и границы трёх равных интервалов, результаты распределялись по трём интервалам малых, средних и больших значений ID .

Как видно из сравнения полученных экспериментально определённых расстояний ID с расчетным расстоянием $ID_{\text{теор}}$ при идеально равномерном распределении частиц в полимерной матрице, наблюдается превышение

экспериментальных значений по сравнению с расчетными значениями независимо от размера частицы наполнителя.

Таблица 2. Сопоставление экспериментально определённых межчастичных расстояний ID (минимальные, средние и максимальные) с расчетной дистанцией $ID_{\text{теор}}$ между частицами наполнителя при его равномерном распределении в полимерной матрице.

№	Наполнитель	$ID_{\text{теор}}$, мкм	ID_{min} , мкм	ID_{av} , мкм	ID_{max} , мкм
G1	TiO ₂	0,21–0,28	0,43	1,09	1,78
G2	Fe ₂ O ₃	0,27–0,80	0,50	1,24	2,22
G3	Fe ₂ O ₃ + УНТ	0,27–0,80	0,51	0,99	1,75
G4	Cr ₂ O ₃	0,35–0,52	0,59	1,72	3,45
G5	TiO ₂	0,31–0,41	0,44	1,20	2,32

Такое отклонение экспериментальных размеров ID от модельных $ID_{\text{теор}}$ свидетельствует об отсутствии равномерного распределения идеальных сферических частиц в ячейках объёма полимера и позволяет говорить о существовании ассоциатов или агломератов частиц наполнителя в реальном полимере.

Как видно из представленных данных, профили распределения маркерных элементов Ti, Fe, Cr для одной и той же матрицы, эпоксидной ЭК Рисунок 2–4 или для модифицированной ЭФФ Рисунок 5–6, для различных видов дисперсных наполнителей существенно отличаются; также для разных полимерных матриц наблюдаются существенные различия (Рисунок 2–6) для одного и того же наполнителя TiO₂.

Эволюция дефектности в процессе проникновения физически и химически активных агрессивных сред

Как выше отмечалось, для противокоррозионных покрытий особое значение имеет информация по эволюции дефектности при экспозиции в агрессивной среде.

С точки зрения механизма проникновения в полимерные материалы все агрессивные среды могут быть разделены на две группы.

Для первой группы физически активных сред, основным механизмом является истинное растворение диффузанта в полимерной матрице, которое сопровождается обратимым набуханием и пластификацией. Для эпоксидных матриц типичными представителями данной группы являются органические растворители.

Для второй группы химически активных сред, процесс обусловлен диффузией, сопровождаемой химическим связыванием части диффузанта на остаточных функциональных группах. Для эпоксидных аминоотвержденных смол этот процесс носит необратимый характер и типичен для растворов неорганических, органических и элементоорганических кислот, кислых солей и

оснований.

МЭК – физически активная агрессивная среда

В качестве физически активной среды в настоящей работе использовался метилэтилкетон (МЭК), который ранее был рекомендован для быстрого выявления закрытой пористости эпоксидных покрытий внутренней поверхности труб газопроводов большого диаметра [42].

Ниже, Рисунок 8–12, приведены профили распределения маркерных элементов Ti, Fe, Cr в эпоксидной матрице ЭК Рисунок 8 Рисунок–10 и для модифицированной ЭФФ матрицы Рисунок 11–12 после экспозиции в МЭК.

Как видно из сравнения с исходной дефектностью воздействие МЭК приводит к существенному изменению вида профилей распределения маркерных элементов наполнителей.

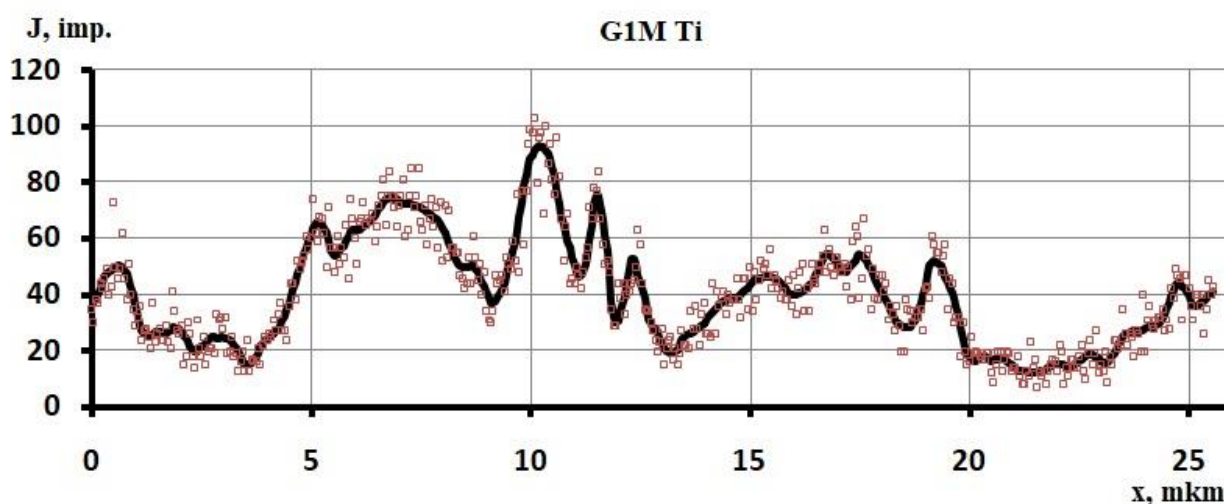


Рисунок 8. Профиль распределения Ti по линии сканирования в эпоксидном композите ЭК аминного отверждения G1 после воздействия МЭК в течение 24 часов при +20°C.

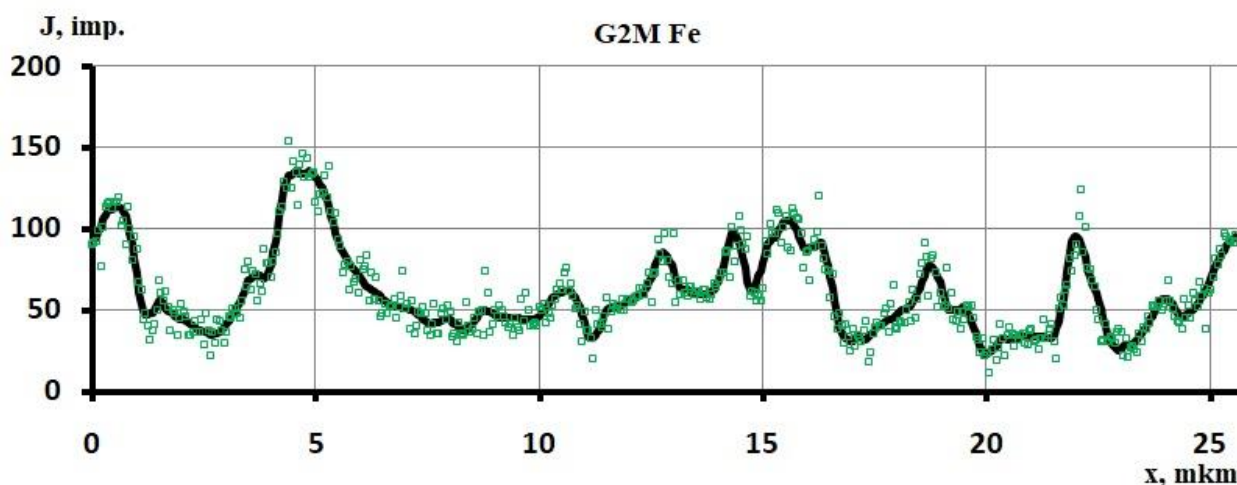


Рисунок 9. Профиль распределения Fe по линии сканирования в эпоксидном композите ЭК аминного отверждения G2 после воздействия МЭК в течение 24 часов при +20°C.

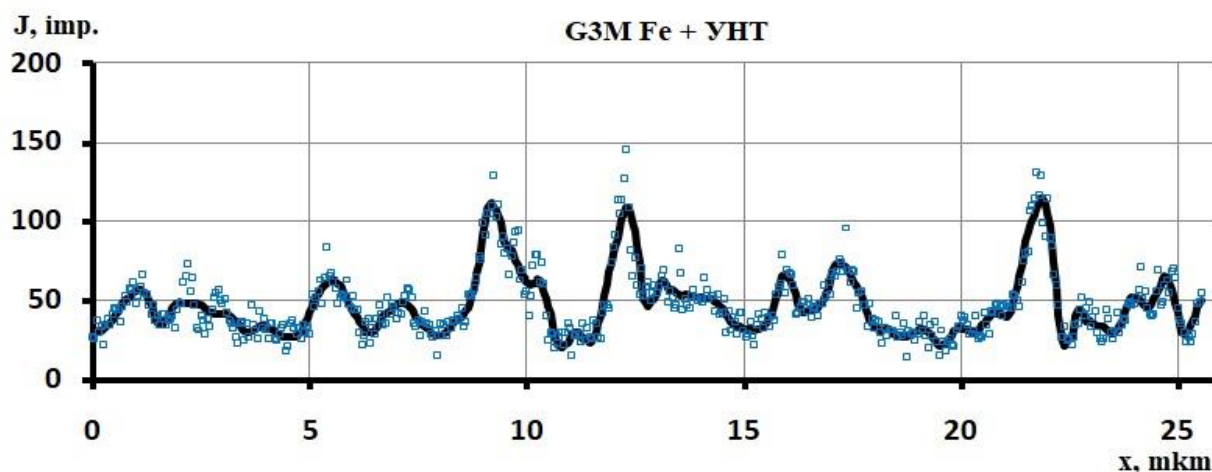


Рисунок 10. Профиль распределения Fe по линии сканирования в эпоксидном композите ЭК аминного отверждения, модифицированном нанотрубками (G3+УНТ), после воздействия МЭК в течение 24 часов при +20°C.

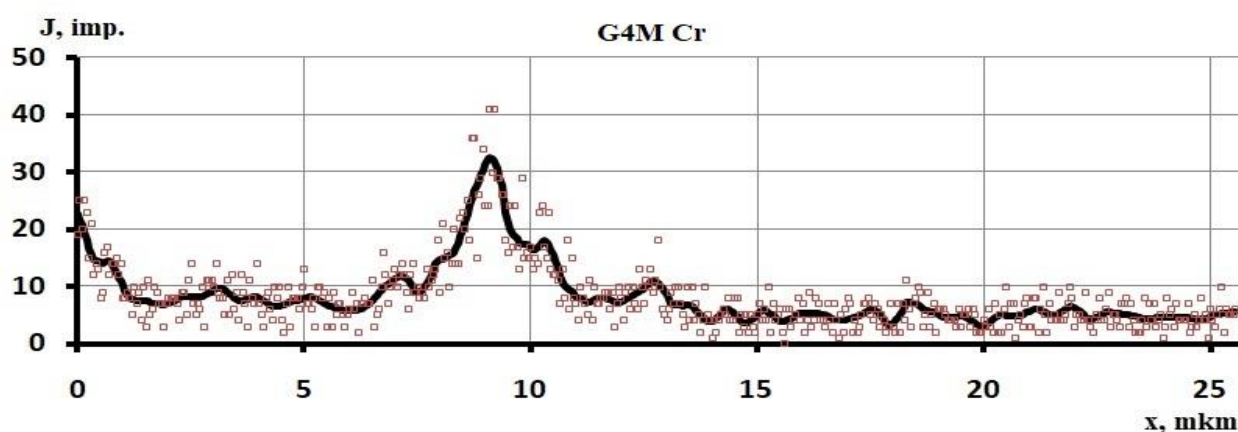


Рисунок 2. Профиль распределения Cr по линии сканирования в эпоксидном ЭФФ композите аминного отверждения G4 после воздействия МЭК в течение 24 часов при +20°C.

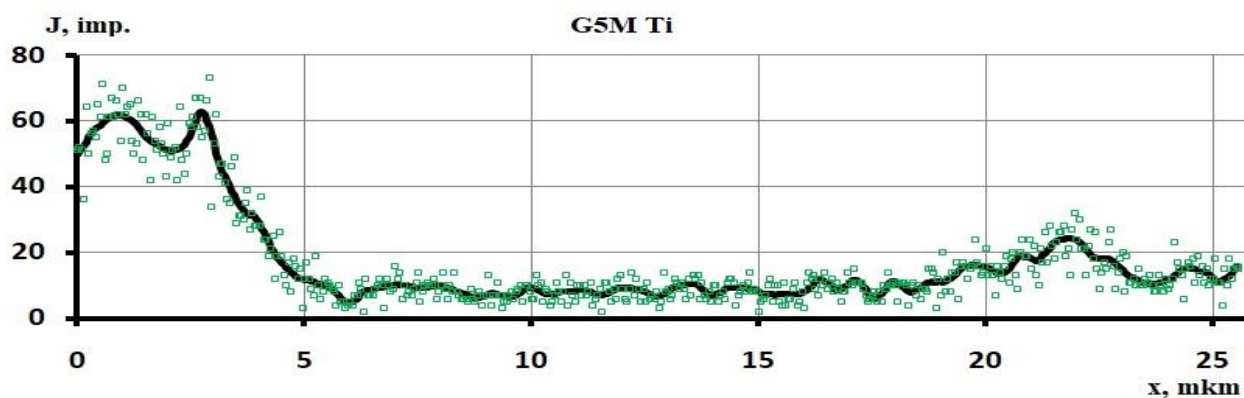


Рисунок 12. Профиль распределения Ti по линии сканирования в эпоксидном ЭФФ композите аминного отверждения G5 после воздействия МЭК в течение 24 часов при +20°C.

Изменение ID и их долей P в общем количестве прослоек в результате воздействия МЭК представлено в Таблице 3 и Таблице 4 соответственно. Красным цветом выделены значения ID и P растущие, а синим падающие по сравнению с исходным композитом без воздействия диффузанта.

Таблица 3. Сопоставление экспериментально определённых расстояний ID (минимальные, средние и максимальные) между частицами наполнителя до и после воздействия МЭК в течение 24 часов при +20°C.

№	Наполнитель	Исходный композит			После воздействия МЭК		
		$ID_{\min}$, мкм	ID_{av} , мкм	$ID_{\max}$, мкм	$ID_{\min}$, мкм	ID_{av} , мкм	$ID_{\max}$, мкм
G1M	TiO ₂	0,43	1,09	1,78	0,69	1,42	2,48
G2M	Fe ₂ O ₃	0,50	1,24	2,22	0,59	1,40	2,76
G3M	Fe ₂ O ₃ +УНТ	0,51	0,99	1,75	0,55	1,28	2,35
G4M	Cr ₂ O ₃	0,59	1,72	3,45	0,54	1,16	2,00
G5M	TiO ₂	0,44	1,20	2,32	0,49	1,02	1,70

Таблица 4. Сопоставление экспериментально определённых долей P расстояний ID (минимальные, средние и максимальные) между частицами наполнителя до и после воздействия МЭК в течение 24 часов при +20 С.

№	Наполнитель	Исходный композит			После воздействия МЭК		
		$P_{\min}$	P_{av}	$P_{\max}$	$P_{\min}$	P_{av}	$P_{\max}$
G1M	TiO ₂	0,500	0,367	0,133	0,729	0,243	0,028
G2M	Fe ₂ O ₃	0,774	0,129	0,097	0,667	0,267	0,066
G3M	Fe ₂ O ₃ +УНТ	0,500	0,286	0,214	0,664	0,276	0,060
G4M	Cr ₂ O ₃	0,741	0,222	0,037	0,565	0,348	0,087
G5M	TiO ₂	0,645	0,258	0,097	0,400	0,496	0,104

ДМСО – химически активная агрессивная среда

Как уже отмечалось, для химически активных сред (кислоты, кислые соли и основания), процесс проникновения обусловлен диффузией, сопровождаемой химическим связыванием диффузанта на остаточных функциональных группах.

Как нами ранее было показано, одним из диффузантов удобных для лабораторной проверки может быть диметилсульфоксид (ДМСО).

Выбор ДМСО для исследования обусловлен тем, что это химически активный диффузанта с кислотными свойствами и его быстропротекающее взаимодействие с адаптивно способной к самозалечиванию дефектов эпоксидно-фенолоформальдегидно-фурановой ЭФФ матрицей представляет интерес с точки зрения ускоренного испытания промышленных низкопроницаемых

антикоррозионных покрытий.

Ниже (Рисунок 13–15) приведены профили распределения маркерных элементов (Ti и Cr) для эпоксидной матрицы ЭК (Рисунок 3) и для модифицированной ЭФФ матриц (Рисунок 14–15) после экспозиции в ДМСО.

Как видно из сравнения с исходной дефектностью, воздействие ДМСО приводит к существенному изменению вида профилей распределения маркерных элементов наполнителей.

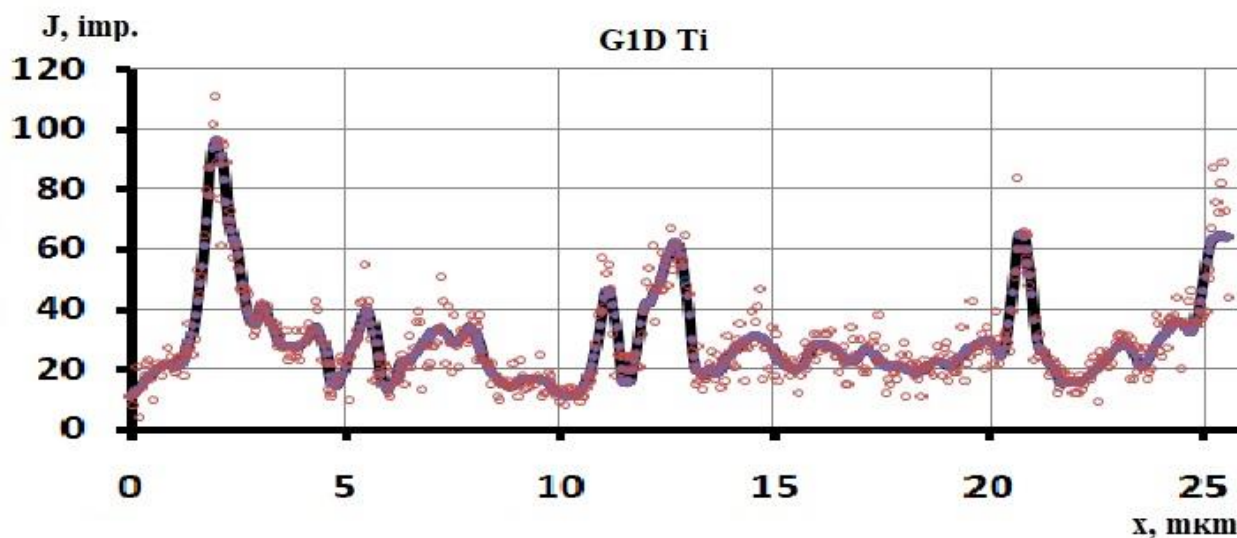


Рисунок 3. Профиль распределения Ti в эпоксидном композите ЭК аминного отверждения G1D после воздействия ДМСО в течение 24 часов при +20°C.

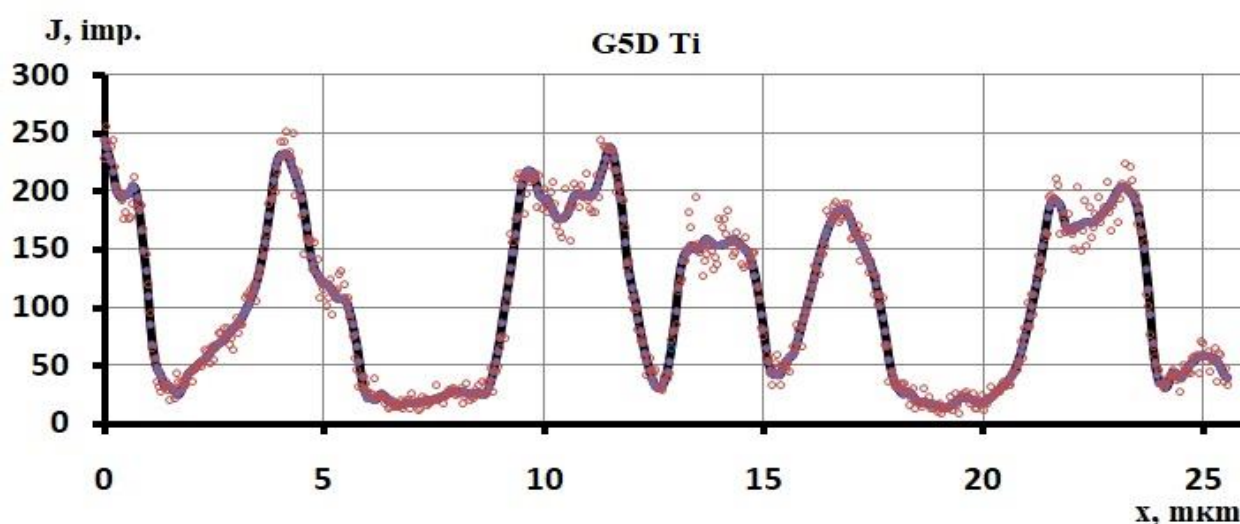


Рисунок 4. Профиль распределения Ti в эпоксидном ЭФФ композите аминного отверждения G5D после воздействия ДМСО в течение 24 часов при +20°C.

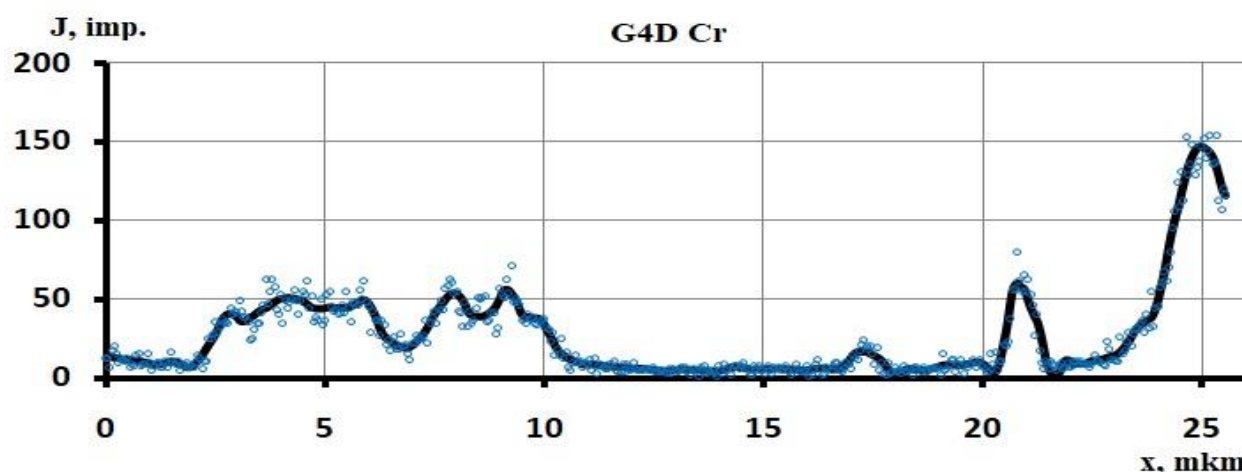


Рисунок 5. Профиль распределения Cr в эпоксидном ЭФФ композите аминного отверждения G4D после воздействия ДМСО в течение 24 часов при +20°C.

Изменение ID и их долей P в общем количестве прослоек в результате воздействия ДМСО представлено в Таблице 5 и Таблице 6 соответственно. Красным цветом выделены значения ID и P растущие, а синим падающие по сравнению с исходным композитом без воздействия диффузанта.

Таблица 5. Сопоставление экспериментально определённых расстояний ID (минимальные, средние и максимальные) между частицами наполнителя до и после воздействия ДМСО в течение 24 часов при +20°C.

№	Наполнитель	Исходный композит			После воздействия ДМСО		
		ID_{min} , мкм	ID_{av} , мкм	ID_{max} , мкм	ID_{min} , мкм	ID_{av} , мкм	ID_{max} , мкм
G1D	TiO ₂	0,43	1,09	1,78	0,57	1,31	2,35
G2D	Fe ₂ O ₃	0,50	1,24	2,22	0,59	1,34	2,45
G3D	Fe ₂ O ₃ +УНТ	0,51	0,99	1,75	0,60	1,38	2,45
G4D	Cr ₂ O ₃	0,59	1,72	3,45	0,55	1,39	2,33
G5D	TiO ₂	0,44	1,20	2,32	0,67	1,61	2,94

Как видно из анализа величин долей из общего поведения композитов в ДМСО выделяется композит G4D, для которого все межчастичные ID уменьшаются, то есть идёт разрушение ассоциатов, но при этом уменьшается доля P_{min} мелких и растут доли средних P_{av} и крупных P_{max} значений величин ID . Это согласуется с известным в лакокрасочной практике образованием плотных осадков оксида хрома в полимерных композициях. Интересно, что и в МЭК для композита G4M наблюдаются аналогичные результаты.

Для удобства анализа данных Таблиц 3–6 используются диаграммы Рисунок 18–27 для МЭК и Рисунок 28–37 для ДМСО.

Таблица 6. Сопоставление экспериментально определённых долей P расстояний ID (минимальные, средние и максимальные) между частицами наполнителя до и после воздействия ДМСО в течение 24 часов при $+20^{\circ}\text{C}$.

№	Наполнитель	Исходный композит			После воздействия ДМСО		
		$P_{\min}$	P_{av}	$P_{\max}$	$P_{\min}$	P_{av}	$P_{\max}$
G1D	TiO ₂	0,500	0,367	0,133	0,652	0,304	0,045
G2D	Fe ₂ O ₃	0,774	0,129	0,097	0,577	0,375	0,048
G3D	Fe ₂ O ₃ +УНТ	0,500	0,286	0,214	0,531	0,429	0,041
G4D	Cr ₂ O ₃	0,741	0,222	0,037	0,582	0,306	0,112
G5D	TiO ₂	0,645	0,258	0,097	0,663	0,295	0,042

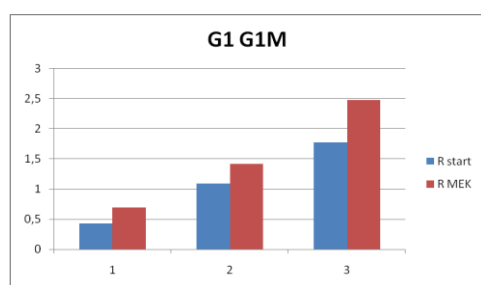


Рисунок 18. Изменение дистанций $ID_{\min}$ (1), ID_{av} (2) и $ID_{\max}$ (3) для композита G1M (Ti) до (ID start синий) и после воздействия МЭК (ID MEK красный).

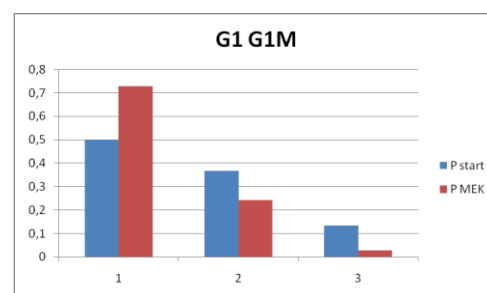


Рисунок 19. Изменение долей $P_{\min}$ (1), P_{av} (2) и $P_{\max}$ (3) для композита G1M (Ti) до (P start синий) и после воздействия МЭК (P MEK красный).

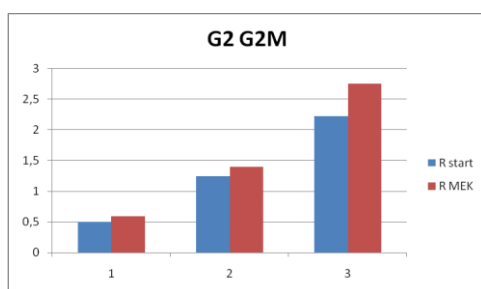


Рисунок 20. Изменение дистанций $ID_{\min}$ (1), ID_{av} (2) и $ID_{\max}$ (3) для композита G2M (Fe) до (ID start синий) и после воздействия МЭК (ID MEK красный).

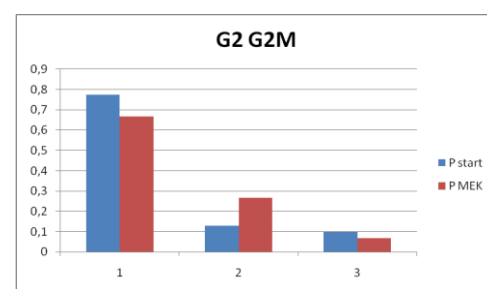


Рисунок 21. Изменение долей $P_{\min}$ (1), P_{av} (2) и $P_{\max}$ (3) для композита G2M (Fe) до (P start синий) и после воздействия МЭК (P MEK красный).

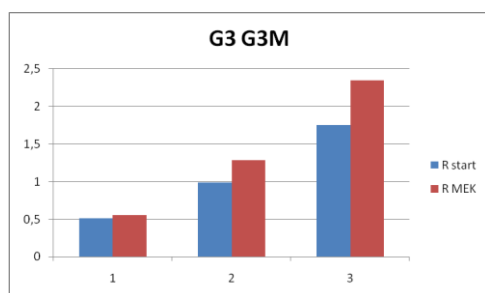


Рисунок 22. Изменение дистанций $ID_{\min}$ (1), ID_{av} (2) и $ID_{\max}$ (3) для композита G3M (Fe+УНТ) до (ID_{start} синий) и после воздействия МЭК (ID_{MEK} красный).

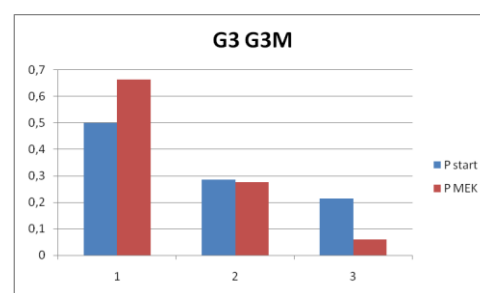


Рисунок 23. Изменение долей $P_{\min}$ (1), P_{av} (2) и $P_{\max}$ (3) для композита G3M (Fe+УНТ) до (P_{start} синий) и после воздействия МЭК (P_{MEK} красный).

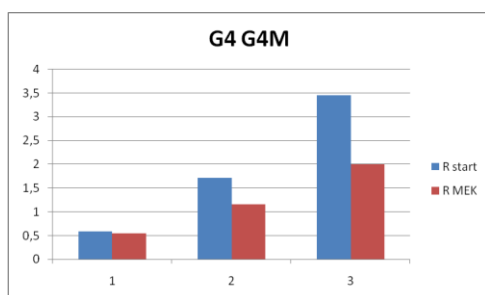


Рисунок 24. Изменение дистанций $ID_{\min}$ (1), ID_{av} (2) и $ID_{\max}$ (3) для композита G4M (Cr) до (ID_{start} синий) и после воздействия МЭК (ID_{MEK} красный).

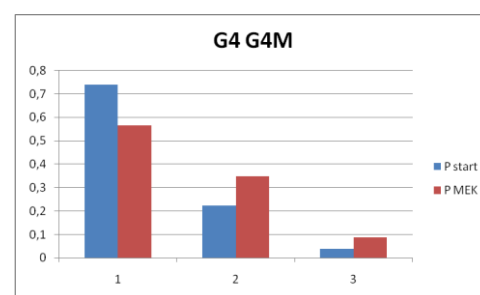


Рисунок 25. Изменение долей $P_{\min}$ (1), P_{av} (2) и $P_{\max}$ (3) для композита G4M (Cr) до (P_{start} синий) и после воздействия МЭК (P_{MEK} красный).

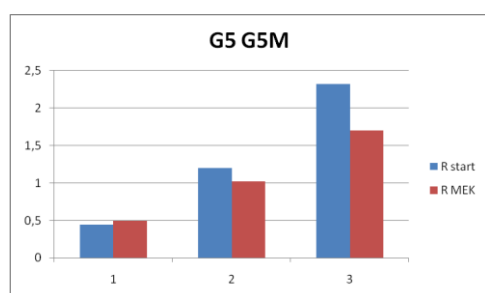


Рисунок 26. Изменение дистанций $ID_{\min}$ (1), ID_{av} (2) и $ID_{\max}$ (3) для композита G5M (Ti) до (ID_{start} синий) и после воздействия МЭК (ID_{MEK} красный).

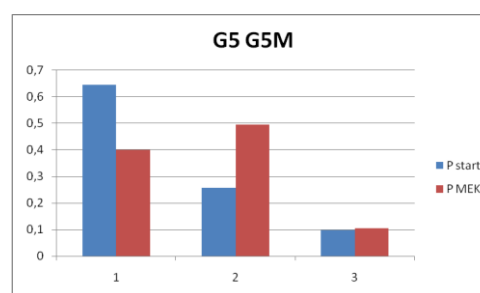


Рисунок 27. Изменение долей $P_{\min}$ (1), P_{av} (2) и $P_{\max}$ (3) для композита G5M (Ti) до (P_{start} синий) и после воздействия МЭК (P_{MEK} красный).

Анализ диаграмм для МЭК, Рисунок 18–27, показывает, что для эпоксидных композитов G1M - G3M в результате сорбции МЭК все значения расстояний ID растут, а для G4M, G5M все ID падают за исключением слабо выраженного роста

$ID_{\min}$ для G5M. При этом для всех G1M, G2M, G3M, G4M и G5M значения P растут для малых или средних значений и падают для больших, кроме G4M (выражено) и G5M (слабо) – P растёт для больших значений ID .

Таким образом, можно сделать выводы, что при воздействии МЭК:

1. Протекают два процесса, а именно, рост ID обусловленный набуханием композита в диффузante и падение ID , вследствие разрушения агломератов частиц наполнителя.
2. Рост ID для всех эпоксидных композитов ЭК аминного отверждения G1M, G2M и G3M во всех диапазонах полимерных прослоек между частицами наполнителя соответствует набуханию прослоек между частицами наполнителя, при этом
 - при наполнении композита TiO_2 наличествует рост $P_{\min}$ (доли малых прослоек), что обусловлено разрушением средних и крупных агломератов наполнителя;
 - при наполнении композита Fe_2O_3 наличествует рост P_{av} (доли средних прослоек) – разрушаются крупные агломераты;
 - при модификации УНТ композита наполненного Fe_2O_3 система «возвращается» к росту доли малых $P_{\min}$ прослоек характерных для TiO_2 .
3. Падение ID для композитов ЭФФ аминного отверждения G4M и G5M во всех диапазонах полимерных прослоек между частицами наполнителя обусловлено разрушением средних и крупных агломератов наполнителя (единственное исключение – слабо выраженный рост $ID_{\min}$ для G5M), при этом
 - снижается только доля $P_{\min}$ – несмотря на разрушение крупных агломератов и ожидаемый рост $P_{\min}$, превалирующим является набухание полимера «раздвигающее» частицы наполнителя и уменьшающее долю $P_{\min}$;
 - доли средних P_{av} и больших $P_{\max}$ размеров ID увеличиваются – разрушаются крупные агломераты.

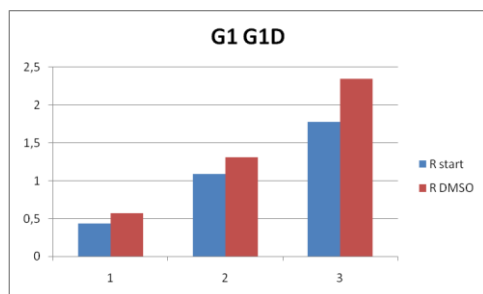


Рисунок 28. Изменение дистанций $ID_{\min}$ (1), ID_{av} (2) и $ID_{\max}$ (3) для композита G1D (Ti) до (ID start синий) и после воздействия ДМСО (ID DMSO красный).

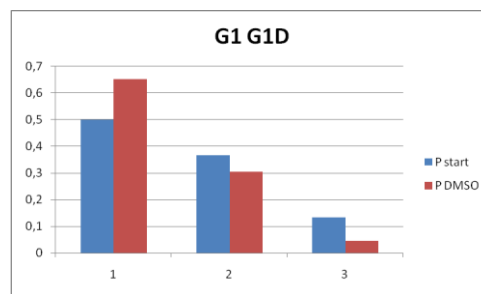


Рисунок 29. Изменение долей $P_{\min}$ (1), P_{av} (2) и $P_{\max}$ (3) для композита G1D (Ti) до (P start синий) и после воздействия ДМСО (P DMSO красный).

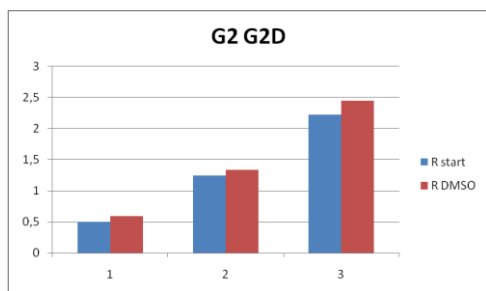


Рисунок 30. Изменение дистанций $ID_{\min}$ (1), ID_{av} (2) и $ID_{\max}$ (3) для композита G2D (Fe) до (ID start синий) и после воздействия ДМСО (ID DMSO красный).

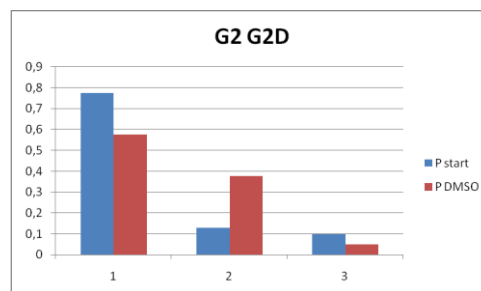


Рисунок 31. Изменение долей $P_{\min}$ (1), P_{av} (2) и $P_{\max}$ (3) для композита G2D (Fe) до (P start синий) и после воздействия ДМСО (P DMSO красный).

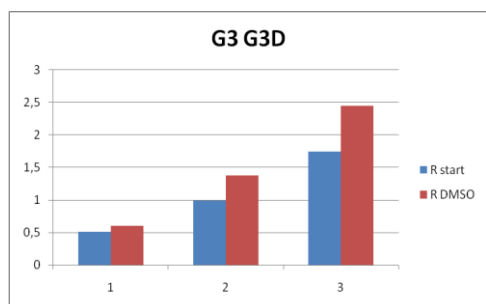


Рисунок 32. Изменение дистанций $ID_{\min}$ (1), ID_{av} (2) и $ID_{\max}$ (3) для композита G3D (Fe+УНТ) до (ID start синий) и после воздействия ДМСО (ID DMSO красный).

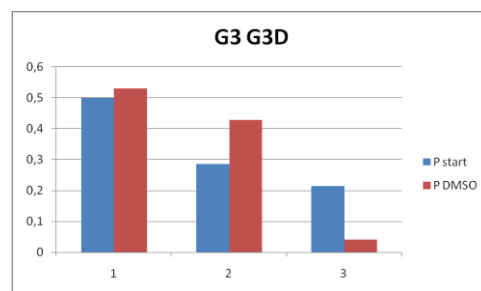


Рисунок 33. Изменение долей $P_{\min}$ (1), P_{av} (2) и $P_{\max}$ (3) для композита G3D (Fe+УНТ) до (P start синий) и после воздействия ДМСО (P DMSO красный).

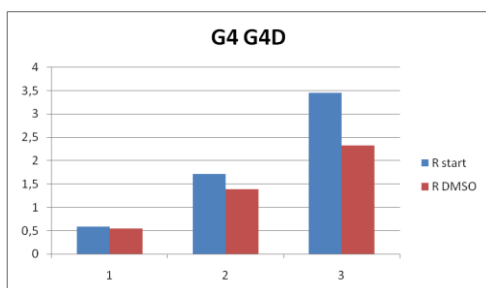


Рисунок 34. Изменение дистанций $ID_{\min}$ (1), ID_{av} (2) и $ID_{\max}$ (3) для композита G4D (Cr) до (ID start синий) и после воздействия ДМСО (ID DMSO красный).

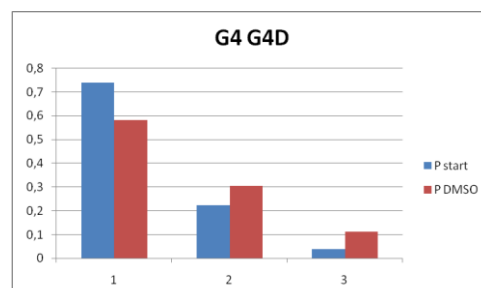


Рисунок 35. Изменение долей $P_{\min}$ (1), P_{av} (2) и $P_{\max}$ (3) для композита G4D (Cr) до (P start синий) и после воздействия ДМСО (P DMSO красный).

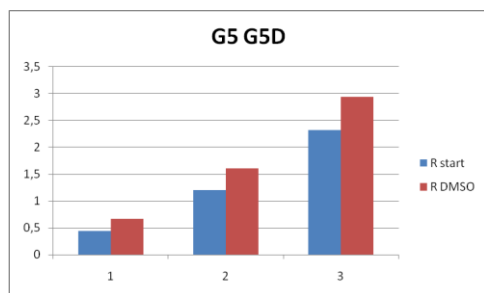


Рисунок 36. Изменение дистанций $ID_{\min}$ (1), ID_{av} (2) и $ID_{\max}$ (3) для композита G5D (Ti) до (ID start синий) и после воздействия ДМСО (ID DMSO красный).

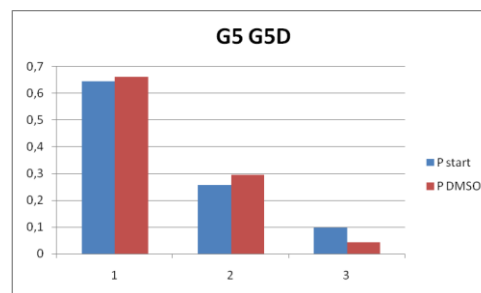


Рисунок 37. Изменение долей $P_{\min}$ (1), P_{av} (2) и $P_{\max}$ (3) для композита G5D (Ti) до (P start синий) и после воздействия ДМСО (P DMSO красный).

Анализ диаграмм для ДМСО, Рисунок 28–37, показывает, что для эпоксидных композитов G1D – G3D, G5D в результате сорбции ДМСО все значения расстояний ID растут, а для G4 все ID падают. При этом для всех G1D, G2D, G3D, G4D и G5D значения P растут для малых и/или средних значений и падают для больших, кроме G4D, только для Cг величина P растёт для больших значений ID .

Таким образом, можно сделать выводы, что при воздействии ДМСО

1. Протекают два процесса, а именно, рост ID обусловленный набуханием композита в диффузante и падение ID , вследствие разрушения агломератов частиц наполнителя.
2. Рост ID для всех эпоксидных композитов ЭК аминного отверждения G1D, G2D и G3D во всех диапазонах полимерных прослоек между частицами наполнителя соответствует набуханию прослоек между частицами наполнителя, при этом
 - при наполнении композита TiO_2 наличествует рост $P_{\min}$ (доли малых прослоек), что обусловлено разрушением средних и крупных агломератов наполнителя;
 - при наполнении композита Fe_2O_3 наличествует рост P_{av} (доли средних прослоек) - разрушаются крупные агломераты;
 - при модификации УНТ композита наполненного Fe_2O_3 система «возвращается» к росту доли малых $P_{\min}$ прослоек характерных для TiO_2 , но и сохраняет при этом рост доли средних прослоек P_{av} характерный для немодифицированного УНТ композита G2D.
3. Падение ID для композитов ЭФФ аминного отверждения G4D во всех диапазонах полимерных прослоек между частицами наполнителя обусловлено разрушением средних и крупных агломератов наполнителя, при этом
 - снижается только доля $P_{\min}$ – несмотря на разрушение крупных агломератов и ожидаемый рост $P_{\min}$, превалирующим является набухание

полимера «раздвигающее» частицы наполнителя и уменьшающее долю $P_{\min}$;

- доли средних P_{av} и больших P_{max} размеров ID увеличиваются – разрушаются крупные агломераты;

4. Рост ID для композитов ЭФФ аминного отверждения G5D во всех диапазонах полимерных прослоек между частицами наполнителя соответствует набуханию прослоек между частицами наполнителя, при этом

- снижается только доля P_{max} , что соответствует поведению эпоксидных композитов G1D – G3D.

Можно обобщить, что в процессе сорбции физически и химически активных агрессивных сред МЭК и ДМСО соответственно в эпоксидных композитах ЭК и ЭФФ фиксируются структурные изменения обусловленные процессами набухания полимерной матрицы и диспергирование агломератов наполнителя.

Для эпоксидных композитов ЭК при сорбции как МЭК, так и ДМСО превалирует процесс набухания с закономерным ростом всех значения расстояний ID и изменением долей $P_{\min}$ и/или P_{av} , причём доля P_{max} для всех композитов ЭК в обеих средах уменьшается.

Для модифицированных эпоксидных композитов ЭФФ при сорбции МЭК, напротив, происходит опережающее привес диспергирование агломератов наполнителя, значения ID снижаются (за исключением $ID_{\min}$ для G5M) с уменьшением доли $P_{\min}$ и ростом долей P_{av} и P_{max} ; при сорбции ДМСО только композит G4D демонстрирует снижение ID , композит G5D соответствует поведению G1D – G3D и только композит G4D демонстрирует значительный рост доли P_{max}

Таким образом

- для активных ЭФФ матриц поведение ID зависит от вида наполнителя; для G4D с Cr_2O_3 происходит снижение ID и снижение $P_{\min}$, а для G5D с TiO_2 происходит рост ID и рост $P_{\min}$ во всех диапазонах полимерных прослоек между частицами наполнителя; для обеих матриц такое синбатно/антибатное варьирование свойств их структуры позволяет говорить о существенной эволюции ассоциатов/агломератов частиц наполнителя в набухающем в ДМСО композите;

при наполнении системы на основе адаптивной эпоксидно-фенолоформальдегидно-фурановой ЭФФ матрицы G4D оксидом хрома Cr_2O_3 наблюдается комплексный эффект уменьшения доли и размера расстояний между маркерными частицами Cr_2O_3 .

Заключение

Результаты, полученные при отработке предлагаемой методики, позволяют сделать следующие выводы:

1. На основе локального рентгеноспектрального анализа распределения частиц неорганических наполнителей, частицы которого играют роль маркеров, в

полимерных матрицах возможны количественная оценка, как начальной неоднородности структуры, так и анализ её развития под действием агрессивных сред.

2. Статистическая обработка профилей ЛРСА позволяет оценить изменение размеров ID и доли P различных элементов структуры каркаса неорганического наполнителя.
3. Для малопроницаемых промышленных наполненных покрытий на основе эпоксидных смол показана возможность ускоренного варианта испытаний для оценки неоднородности структуры и ее трансформации при воздействии физически и химически активных агрессивных сред.
4. При наполнении системы на основе адаптивной эпоксидно-фенолоформальдегидно-фурановой ЭФФ матрицы оксидом хрома Cr_2O_3 наблюдается комплексный эффект уменьшения доли P и размера ID расстояний между маркерными частицами Cr_2O_3 .
5. Более широкий круг химически активных диффузантов в будущем позволит оценить вклад силы и основности кислот или их солей в комплексный эффект уменьшения доли P и размера ID расстояний между маркерными частицами.

Список литературы

1. V.A. Golovin and A.B. Il'in, 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)
2. V.A. Golovin and A.B. Il'in, Concentration dependences of the coefficients of acid diffusion into epoxy binders of anticorrosion coatings, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 4, 1979–1991. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-4-29](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-4-29)
3. 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)
4. В.А. Головин, А.Б. Ильин, А.Д. Алиев, В.А. Рабинков, Массоперенос фосфорсодержащих ингибиторов коррозии в эпоксидных защитных покрытиях, *Коррозия: материалы, защита*, **8**, 2018, 18–24. doi: [10.31044/1813-7016-2018-0-8-18-24](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2018-0-8-18-24)
5. V.A. Golovin, S.A. Dobriyan and A.K. Buryak, Polymer coatings' long-term adaptation and self-healing effects in corrosive media, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, **11**, no. 3, 1172–1190, doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-3-16](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-3-16)
6. L. Pallon, J. Josefsson, Smart Materials for Early Corrosion Sensing in Fibre Reinforced Plastics – Final report. RISE KIMAB Karin Jacobson PDS Consulting AB 2019-09-30 www.ri.se/en/what-we-do/projects/smart-materials-for-early-corrosion-sensing-in-fibre-reinforced-plastics
7. А.Г. Воронков и В.П. Ярцев, Эпоксидные полимеррастворы для ремонта и защиты строительных изделий и конструкций: учебное пособие. Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2006. 92 с. ISBN 5-8265-0519-2.

-
8. А.Н. Бобрышев, В.Н. Козомазов, Л.О. Бабин и В.И. Соломатов. Синергетика композитных материалов. *Липецк: НПО «Ориус», 1994. – 153 с.*
 9. И.З. Чернин, Эпоксидные полимеры и композиции / И.З. Чернин, Ф.М. Смехов, Ю.В. Жердев. – М. : Химия, 1982. – 232 с.
 10. Л.А. Сахарова, Разработка и исследование эпоксидных полимерных покрытий, предназначенных для эксплуатации в агрессивных средах : Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06 Ярославль, ГОУВПО «Ярославский государственный технический университет» и ЗАО «НПК ЯрЛИИ». 2005 123 с. РГБ ОД, 61:05-2/520
 11. Z. Zhang, Z. Feng, R. Tian, K. Li, Y. Lin, C. Lu, S. Wang and X. Xue, Novel Fluorescence Method for Determination of Spatial Interparticle Distance in Polymer Nanocomposites, *Anal. Chem.*, 2020, **92**(11), 7794–7799. Doi: [10.1021/acs.analchem.0c00957](https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c00957).
 12. M. Liu, M. Kang, Y. Mou, K. Chena and R. Sun, Visualization of filler network in silicone rubber with confocal laser-scanning microscopy, *RSC Adv.*, 2017, **84**, no. 7, 53578–53586, doi: [10.1039/c7ra09773e](https://doi.org/10.1039/c7ra09773e)
 13. К.М. Подурец, Д.К. Погорелый, А.А. Калоян, Е.С. Коваленко и В.Г. Кон, Многомодовая рентгеновская томография на станции “Медиана” Курчатовского источника синхротронного излучения. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2012, **10**, 66–70
 14. А.М. Кондранова, А.А. Гладышева, А.В. Гладышева и А.П. Агафонов, Использование синхротронного излучения в вирусологии, *Здоровье населения и среда обитания*, 2022, **30**(12), 81–88. doi: [10.35627/2022-30-12-81-88](https://doi.org/10.35627/2022-30-12-81-88)
 15. И.А. Вайнберг, Э.И. Вайнберг, История, состояние и перспективы промышленной рентгеновской компьютерной томографии. С. 134, ntcexpert.ru
 16. A. Tohsan, R. Kishi and Y. Ikeda, A model filler network in nanocomposites prepared by in situ silica filling and peroxide cross-linking in natural rubber latex. *Colloid Polym. Sci.*, 2015, **293**, no. 7, 2083–2093. doi: [10.1007/s00396-015-3586-8](https://doi.org/10.1007/s00396-015-3586-8)
 17. Y. Lin, S. Liu, J. Peng and L. Liu, The filler-rubber interface and reinforcement in styrene butadiene rubber composites with graphene/silica hybrids: A quantitative correlation with the constrained region, *Composites, Part A*, 2016, **86**, 19–30. doi: [10.1016/j.compositesa.2016.03.029](https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.03.029)
 18. J. Yang and C.-R. Han, Dynamics of Silica-Nanoparticle-Filled Hybrid Hydrogels: Nonlinear Viscoelastic Behavior and Chain Entanglement Network, *J. Phys. Chem. C.*, 2013, **117**, no. 39, 20236–20243. doi: [10.1021/jp404616s](https://doi.org/10.1021/jp404616s)
 19. Y. Akiyama, H. Shikagawa, N. Kanayama, T. Takarada and M. Maeda, Modulation of interparticle distance in discrete gold nanoparticle dimers and trimers by DNA single-base pairing. *Small*, 2015, **11**, 3153–3161. doi: [10.1002/sml.201500045](https://doi.org/10.1002/sml.201500045)
 20. Y.T. Park, Y. Qian, C.I. Lindsay, C. Nijs, R.E. Camargo, A. Stein and C.W. Macosko, Polyol-assisted vermiculite dispersion in polyurethane nanocomposites, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 3054–3062. Doi: [10.1021/am303244j](https://doi.org/10.1021/am303244j)

-
21. B.L. Frankamp, A.K. Boal and V.M. Rotello, Controlled interparticle spacing through self-assembly of Au nanoparticles and poly(amidoamine) dendrimers, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, no. 51, 15146–7. doi: [10.1021/ja0280426](https://doi.org/10.1021/ja0280426).
 22. S. Gam, J.S. Meth, S.G. Zane, C. Chi, B.A. Wood, K.I. Winey, N. Clarke and R.J. Composto, Polymer diffusion in a polymer nanocomposite: Effect of nanoparticle size and polydispersity, *Soft Matter.*, 2012, **8**, 6512–6520. doi: [10.1039/C2Sm25269D](https://doi.org/10.1039/C2Sm25269D)
 23. Z. Wang, J. Liu, S. Wu, W. Wang and L. Zhang, Novel percolation phenomena and mechanism of strengthening elastomers by nanofillers, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 3014–3030. doi: [10.1039/b919789c](https://doi.org/10.1039/b919789c)
 24. J. Liu, L. Zhang, D. Cao and W. Wang, Static, rheological and mechanical properties of polymer nanocomposites studied by computer modeling and simulation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 11365–11384. doi: [10.1039/b913511a](https://doi.org/10.1039/b913511a)
 25. J. Rafiee, M.A. Rafiee, Z.Z. Yu and N. Koratkar, Superhydrophobic to superhydrophilic wetting control in graphene films, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 2151–2154. doi: [10.1002/adma.200903696](https://doi.org/10.1002/adma.200903696)
 26. M. Šupová, G.S. Martynková and K. Barabaszová, Effect of nanofillers dispersion in polymer matrices: a review, *Sci. Adv. Mater.*, 2011, **3**, 1–25. doi: [10.1166/sam.2011.1136](https://doi.org/10.1166/sam.2011.1136)
 27. A. Taguet, P. Cassagnau, J.M. Lopez-Cuesta, Structuration, selective dispersion and compatibilizing effect of (nano)fillers in polymer blends, *Prog. Polym. Sci.*, 2014, **39**, 1526–1563. doi: [10.1016/j.progpolymsci.2014.04.002](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.002)
 28. M. Yourdkhani, P. Hubert, Quantitative dispersion analysis of inclusions in polymer composites, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 35–41. doi: [10.1021/am301459q](https://doi.org/10.1021/am301459q)
 29. C. Balzer, M. Armstrong, B. Shan, Y. Huang, J. Liu and B. Mu, Modeling nanoparticle dispersion in electrospun nanofibers. *Langmuir*, 2018, **34**, 1340–1346. doi: [10.1021/acs.langmuir.7b03726](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b03726)
 30. H.S. Khare and D.L. Burris, A quantitative method for measuring nanocomposite dispersion. *Polymer*, 2010, **51**, 719–729. doi: [10.1016/j.polymer.2009.12.031](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.12.031)
 31. J. Wang, H. Jia, L. Ding and X. Xiong, Impacts of filler covalent and non-covalent modification on the network structure and mechanical properties of carbon–silica dual phase filler/natural rubber. *Polym. Adv. Technol.*, 2015, **26**, no. 9, 1168–1175. doi: [10.1002/pat.3550](https://doi.org/10.1002/pat.3550)
 32. Авторское свидетельство № RU 2206882C2. МПК G01N 1/32 (2006.01) G01B 11/30 (2006.01) G01N 13/24. Способ определения концентрации и качества распределения высокодисперсных наполнителей в полимерных композициях: № 2001113927/12, заявлен 2001.05.25 : Опубликовано: 2003.06.20 / В.А. Быков, А.Е. Заикин, Р.С. Бикмулин / Владелец патента: ЗАО "НТ-МДТ" – 2 с. : ил.
 33. О.С. Гаришин и С.Н. Лебедев, Оценка механических свойств матрицы вокруг частиц наполнителя в полимерных нанокомпозитах с помощью атомно-силовой микроскопии. Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. 2011. С.15-24

-
34. A.E. Chalykh, A.D. Aliev and A.E. Rubtsov, Electron probe microanalysis in studies of polymers, Moscow, Nauka, 1990, 192 pp. (in Russian).
 35. X. Llovet, A. Moy, P.T. Pinard and J.H. Fournelle, Electron probe microanalysis: A review of recent developments and applications in materials science and engineering, *Prog. Mater. Sci.*, 2021, **116**, 100673. doi: [10.1016/j.pmatsci.2021.100818](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100818)
 36. В.И. Кузьмин, Модели и алгоритмы анализа нелинейных колебаний с трендом: монография / В.И. Кузьмин, А.Б. Самохин, В.В. Чердынцев, А.Ф. Гадзаов – М.: МИРЭА, 2015. -94 с.
 37. О.Б. Бутусов, Применение вейвлет-анализа для очистки от шумов сигналов акустической эмиссии/О.Б. Бутусов, С.А. Параев//Актуальные проблемы метода акустической эмиссии (АПМАЭ-2018: Всероссийская конференция с международным участием (Тольятти, 28 мая – 1 июня 2018 года): сборник материалов / отв. ред. Д.Л. Мерсон, А.Ю. Виноградов. – Тольятти: Изд-во ТГУ, 2018. – С.167–168.
 38. М.Д. Лебедев, О.Б. Бутусов и А.Г. Колмаков, Прогнозирование свойств композиционных материалов по микрофотографиям их структуры с помощью вейвлет-анализа. *Успехи в химии и химической технологии*, 2023, **37** (4), 20–25.
 39. Е.В. Егорова, М.Х. Аксяитов и А.Н. Рыбаков, Методы повышения эффективности вейвлет-преобразований при обработке, сжатии и восстановления радиотехнических сигналов: Монография. Минобрнауки России, Российский технологический университет. Тамбов: Консалтинговая компания Юком, 2019. 84 с. ISBN 978-5-4480-0211-3 doi: [10.17117/mon.2019.02.01](https://doi.org/10.17117/mon.2019.02.01)
 40. И. Добеши, Всплески и другие методы локализации в фазовом пространстве, *Международный конгресс математиков в Цюрихе. М: Мир*, 1999. С. 84–108.
 41. В.И. Воробьев и В.Г. Грибунин, Теория и практика вейвлет-преобразования. *ВУС*, 1999. С. 1–204.
 42. NACE-CIP2-001

A method for investigating the defectiveness of composites of polymer anticorrosive coatings in highly aggressive environments

**V.A. Golovin,¹ A.B. Il'in,^{*1} O.B. Butusov,^{1,2} A.D. Aliyev,¹
V.A. Shelkov¹ and G.S. Papchenkov¹**

¹*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky prosp. 31 bldg. 4, 119071 Moscow, Russia*

²*D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Russian Federation, Moscow*

**E-mail: ilin@rocor.ru*

Abstract

A quantitative assessment of both the initial heterogeneity of the structure of epoxy composites and the analysis of its development under the influence of aggressive media by local X-ray spectral analysis of the distribution of particles of inorganic fillers has been carried out. Statistical processing of X-ray spectral analysis profiles makes it possible to accelerate the assessment of changes in the size of the ID and the proportion of Z of various elements of the structure of the inorganic filler framework under the influence of physically and chemically active aggressive media. When filling a system based on an adaptive epoxy-phenol-formaldehyde-furan FF matrix with chromium oxide Cr₂O₃, a complex effect of reducing the proportion of P and the size of ID is observed.

Keywords: epoxy composites, dispersed filler, anticorrosive coatings, pores, defects, diffusion, local X-ray spectral analysis, wavelet transform