

На правах рукописи



**Лвин Ко Ко**

**Кадмий-полимерные лакокрасочные покрытия  
на основе эпоксиаминных полиэлектролитов,  
получаемые методом катодного  
электроосаждения**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Квасников Михаил Юрьевич

**Москва – 2020**

## Оглавление

Введение .....	5
1. Обзор литературы .....	10
1.1 Электроосаждение из водных растворов .....	10
1.1.1 Анодное электроосаждение .....	13
1.1.2 Катодное электроосаждение .....	15
1.1.3 Условия проведения электроосаждения .....	20
1.1.4 Виды дефектов лакокрасочного покрытия .....	23
1.1.5 Факторы, определяющие процесс электроосаждения .....	25
1.2 Электроосаждение гальванических покрытий .....	27
1.2.1 Факторы, влияющие на структуру и свойства гальванических покрытий .....	28
1.2.2 Кадмирование .....	30
1.2.3 Электролиты для кадмирования .....	31
1.2.4 Коррозионностойкая способность кадмиевых покрытий .....	34
1.2.5 Электролитическое покрытие сплавами .....	35
1.3 Набухание .....	39
1.3.1 Термодинамика набухания сетчатых полимеров .....	41
1.3.2 Термодинамическое сродство растворителя к полимеру, или термодинамическое качество растворителя .....	42
1.3.3 Кинетика набухания .....	43
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	46
2.1 Объекты исследования .....	46
2.1.1 Процесс электроосаждения металлополимерных покрытий .....	49
2.2 Методики для исследовательской работы .....	50
2.2.1 Определение удельной электропроводности .....	51
2.2.2 Определение рН среды водных растворов .....	51
2.2.3 Определение оптимального напряжения электроосаждения .....	52

2.2.4	Экстракция растворителем (гель-фракция) в аппарате Сокслета .....	52
2.2.5	Определение условного эквивалента осаждения .....	53
2.3	Характеристика термоаналитических методов исследования .....	54
2.3.1	Дифференциальная сканирующая калориметрия .....	54
2.3.2	Термомеханический анализ .....	56
2.3.3	Определение степени сшивки тримерных полимеров .....	64
3.	РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	67
3.1	Приготовление рабочих композиций для исследования .....	67
3.2	Выбор оптимального напряжения .....	68
3.3	Определение оптимального времени нанесения покрытий .....	71
3.4	Определение физико-механических свойств полученных покрытий .....	73
3.5	Определение защитных свойств покрытий .....	75
3.6	Расчет эквивалента осаждения .....	76
3.7	Анализ элементного состава полученных покрытий .....	77
3.8	Определение плотности сшивки кадмий-полимерных покрытий методом гель-фракции в аппарате Сокслета .....	79
3.9	Термомеханический анализ .....	81
3.10	Дифференциальная сканирующая калориметрия .....	82
3.11	Исследование густоты по равновесному набуханию полимеров в термодинамически активном растворителе .....	84
3.12	Расчет средней молекулярной массы отрезка цепи, заключенной между узлами сшивки .....	90
3.13	Рентгеноструктурный анализ .....	96
3.14	Морфологические исследования поверхности кадмий-полимерных покрытий .....	97
3.15	Получение пигментированных композиций .....	104
3.16	Определение оптимального времени осаждения пигментированных композиций .....	107

3.17	Выбор оптимального напряжения нанесения .....	109
3.18	Определение физико-механических свойств пигментированных покрытий .....	111
3.19	Определение оптимальной температуры отверждения пигментированных композиций .....	113
3.20	Коррозионные испытания в камере соляного тумана .....	115
3.21	Разработка заявки на изобретение получения методом катодного электроосаждения металлополимерных кадмий-содержащих лакокрасочных покрытий с повышенной коррозионной стойкостью .....	116
	ВЫВОДЫ .....	125
	БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	126
	Нормативные ссылки .....	138
	ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	139
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б .....	140

## **Введение**

Более 50 лет назад возник новый метод окраски – электроосаждение, позволяющий наносить водоразбавляемые ЛКМ на основе водорастворимых пленкообразователей под действием постоянного напряжения. Для нанесения такого типа лакокрасочных материалов потребовалось создание специальной аппаратуры, методов нанесения и технологии их применения, так как вода по своим свойствам существенно отличается от других растворителей.

Использование для нанесения методом электроосаждения водоразбавляемых ЛКМ позволяет резко расширить производство и потребление таких материалов. Связующим для них при этом являются олигомерные электролиты. ЛКМ электроосаждаются на катоде или аноде, которыми служат сами окрашиваемые изделия. В настоящее время этот метод окраски распространён в различных отраслях машиностроения для грунтования и нанесения тонких однослойных покрытий на металлы [1].

Первоначально предпочтение отдавалось анодному электроосаждению, связующими для которого использовались водорастворимые карбоксилсодержащие ЛКМ. В 80-е годы были разработаны аминосодержащие пленкообразователи, осаждаемые на катоде. За последние тридцать лет анодное электроосаждение отошло на второй план. Это связано с тем, что покрытия, осаждающиеся на катоде, обладают лучшими защитными свойствами. Разработанные на сегодняшний день поликатионные пленкообразователи являются настолько совершенными, что дальнейшее развитие метода катодного электроосаждения идёт по пути модификации с целью получения покрытий со специальными свойствами.

Особенность катодного электроосаждения заключается еще и в том, что данный метод технологически схож с процессом получения гальванических покрытий, что позволяет проводить одновременно электролиз солей металлов и тем самым обеспечивать соосаждение металлов с полимерами, то есть получать

металлополимерные покрытия, которые сочетают преимущества как полимерных покрытий – гибкость, эластичность, прочность, так и металлов – твердость, электро- и теплопроводность. Таким образом, при совмещении процессов электроосаждения на катоде лакокрасочных систем на основе аминосодержащих плёнообразователей- электролитов и электроосаждения металла получают покрытия с ценным комплексом свойств [2]. Таким способом были получены наноструктурные никель-, медь- и цинк-металлополимерные покрытия, обладающие ценным комплексом свойств. Особенностью такого способа является восстановление металла на катоде в присутствии полимерного компонента, что создаёт условия для образования наноструктурных металлических частиц.

Ранее была показана принципиальная возможность получения таким методом кадмий-полимерных покрытий. Было установлено, что в тонком слое полученного покрытия присутствует кадмий. В данной работе продолжают исследования метода получения кадмий-полимерных покрытий и их свойств. Известно, что кадмий-полимерные покрытия обладают высокой коррозионной стойкостью. В доказательство этому проведены испытания, которые нашли свое отражение в настоящей работе. В последние годы металл-полимерные покрытия все чаще используются для защиты металлов от коррозионно-механических разрушений.

**Целью данной диссертационной работы** является изучение процесса совместного электроосаждения на катоде водорастворимого аминосодержащего олигомерного электролита - пленкообразователя и соли кадмия (ацетата), выяснение механизма этого процесса, разработка технологии получения кадмий - полимерных покрытий и изучение свойств получаемых покрытий.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо решить следующие задачи.

- Определить оптимальный состав водной композиции на основе полиэлектролита и ацетата кадмия соответствующий получению покрытий достаточно хорошего качества;
- Исследовать механизм совместного электроосаждения на катоде и выявить оптимальные параметры процесса;
- Изучить морфологию, состав и структуру кадмий-полимерных покрытий;
- Определить физико-механические и коррозионно-защитные свойства кадмий-полимерных покрытий.

**Актуальность темы диссертационной работы** обусловлена тем, что способ получения покрытий методом катодного электроосаждения является перспективным способом получения лакокрасочных покрытий, так как при этом формируются наиболее коррозионностойкие покрытия. При этом данный метод является наиболее сложным с точки зрения протекающих процессов, с наименьшим выделением вредных, токсичных продуктов во время применения, эффективным по затрате ресурсов. Расширение функциональности покрытий, получаемых в ходе катодного электроосаждения – актуальная задача. В рамках данной научной квалификационной работы автор решает именно эту задачу.

**Научная новизна заключается в следующем:**

Впервые получены кадмий-полимерные покрытия при совместном электроосаждении аминоксодержащего полимерного электролита и ацетата кадмия на катоде. Определен оптимальный состав композиций и условия совместного электроосаждения для получения кадмий-полимерных покрытий хорошего качества.

С помощью современных методов физико-химического анализа установлен механизм электроосаждения и формирования кадмий-полимерного покрытия. Доказано, что осаждение кадмия протекает в первоначальный момент времени, поэтому кадмий сосредоточивается у подложки, образуя с металлом протекторную пару.

Доказано, что введение кадмия в структуру покрытия увеличивает степень сшивки полимерного плёнообразующего, что подтверждается уменьшением температуры начала отверждения, а также рассчитанной величиной молекулярной массы отрезка цепи.

Установлено, что кадмий-полимерные покрытия при сохранении хорошей адгезии и эластичности превосходят полимерные покрытия по твердости и прочности и обладают в 1,5 раза большей по отношению к полимерным покрытиям, но несколько уступают гальваническим кадмиевым покрытиям по коррозионостойкости.

### **Практическая значимость**

Установлен механизм совместного электроосаждения на катоде и определены оптимальные параметры процесса полимерного электролита и ацетата кадмия.

Практическая ценность работы состоит в том, что разработана композиция для получения кадмий-полимерных покрытий методом катодного электроосаждения с увеличенной коррозионной стойкостью. Проведена окраска опытной партии метизов, испытания которых подтвердили их высокую коррозионную стойкость.

### **Личный вклад соискателя:**

Состоит в поиске и анализе научной литературы, проведении испытаний лабораторных образцов, подготовке образцов к исследованиям физико-химическими методами анализа, обработке, анализе и интерпретации полученных результатов, формировании на основе научных исследований материалов к публикации в научных журналах и представлению результатов работы на научных конференциях.



### **На защиту выносятся:**

- Закономерности электрохимического механизма совместного электроосаждения на катоде полимерного аминосодержащего электролита и ацетата кадмия.
- Результаты изучения морфологии, состава и структуры кадмий-полимерных покрытий.
- Принцип формирования (in situ) металлополимерных покрытий с наноразмерными частицами кадмия в полимерной матрице.
- Результаты определения антикоррозионных свойств кадмий-полимерных покрытий.

### **Методы исследований.**

В диссертационной работе для исследования протекающих процессов, а также определения структуры и термомеханических свойств, использовали физико-химические методы исследований, в том числе: энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ, термомеханический анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию, SEM (Растровый электронный микроскоп), EDX (Энергодисперсионный спектрометр). Сканирующая электронная микроскопия проводилась с помощью электронного микроскопа "JSM 6510 LV + SSD X-MAX". Ультрафиолетовая спектроскопия проводилась с целью обнаружения в полученных спектрах явления плазмонного резонанса, свойственного наноразмерным частицам с помощью двухлучевого сканирующего спектрофотометра УФ/Видимого диапазона марки "GBC Cintra 303" (GBC). Оценку качества покрытий и определение физико-механических свойств покрытий проводили с помощью методов ГОСТ, принятых в лакокрасочной и гальванической отраслях.

### **Степень достоверности и апробация результатов работы:**

Результаты работы были доложены на XI, XII, XIII Международных конгрессах молодых учёных по химии и химической технологии (Москва,

«МКХТ-2017, 2018, 2019»); Международной конференции со школой и мастер классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов» 2017 г;

По материалам диссертации опубликовано 3 научных статьи, 1 из которых входят в перечень ВАК, 2 из которых входят в перечень (Scopus и WoS) и 7 докладов на научных конференциях, получен 1 патент РФ.

**Структура и объем диссертации:**

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка использованной литературы. Общий объем диссертации – 148 страниц, включая 39 рисунков, 25 таблиц и 136 библиографических ссылок.

## 1. Обзор литературы

### 1.1 Электроосаждение из водных растворов

В XX в. возник принципиально новый метод окраски – электроосаждение водоразбавляемых ЛКМ. Процесс образования олигомерного покрытия при электроосаждении заключается в осаждении частиц лакокрасочного материала из водного раствора под действием электрического тока. Основа данного способа – возможность изменения растворимости полиэлектролита в воде в зависимости от кислотности/основности среды. Электролиз воды является основным электрохимический процессом, в результате которого катодное пространство подщелачивается, анодное подкисляется, за счет чего карбоксил-содержащие олигомерные электролиты, которые переходят в водорастворимое состояние в щелочной среде при взаимодействии с аминами, теряют растворимость в кислой среде прианодного слоя и осаждаются на аноде. Таким образом, аминоксодержащие полиэлектролиты, растворяющиеся в воде при взаимодействии с кислотами, в щелочной среде прикатодного слоя осаждаются на катоде в виде аминоксодержащих пленкообразователей [1-3].

Пигменты и наполнители лакокрасочной системы получают заряд за счёт адсорбционного взаимодействия с плёнкообразователем и осаждаются за счёт электрофореза. Электроосажденные на электроде осадки обезвоживаются за счёт электроосмоса и синерезиса. Таким образом, при электроосаждении лакокрасочного материала практически одновременно протекают процессы электролиза, электрофореза, электроосмоса и синерезиса [4-6].

Процесс электроосаждения впервые наблюдал профессор Московского государственного университета Ф.Ф. Рейс в 1808 г. Он исследовал воздействие электрического тока на водные дисперсии твердых неорганических веществ. Впоследствии была разработана технология электрофоретического осаждения материалов на основе этого явления. Она нашла применение в технике,

медицине, биологии и т. д. Поскольку разнообразие дисперсионных красок было невелико, способ имел ограниченное применение в технологии ЛКМ.

В 1960-х годах открыли способ нанесения вододисперсионных ЛКМ таким методом. С этого времени он приобрел большое распространение и стал развиваться в быстром темпе. Поначалу использовалось анодное электроосаждение, а с 1979-1980 гг. широкое внедрение получил катодный процесс [7].

В настоящее время электроосаждение широко используется в промышленности для получения однослойных грунтовочных покрытий на металлической подложке на крупносерийном производстве и имеет доминирующее значение в автомобилестроении (подавляющее большинство всех выпускаемых автомобилей в мире окрашивается именно данным способом), сельскохозяйственном машиностроении, приборостроении и других отраслях с массовым производством изделий [8,9].

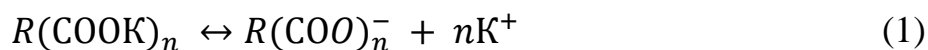
Использование электроосаждения – это возможность автоматизирования и механизирования окрасочного процесса, при котором покрываются изделия довольно сложной конфигурации и получают плотные покрытия равномерной толщины по всей поверхности. Так, стоимость окрашивания электроосаждением 1 м<sup>2</sup> поверхности изделий в автомобильной промышленности приблизительно на 25 % меньше, чем электростатическим распылением и на 50 % - пневматическим распылением. Существуют ограничения данного способа получения покрытий. Они заключаются в специфике применяемых ЛКМ, высоких затратах на оборудование, возможности получения только однослойных покрытий, причем на изделиях из материалов, проводящих ток [10,11].

Окраска этим методом представляет собой полностью замкнутый производственный процесс, проходящий с минимальными потерями ЛКМ и без вредных выбросов в атмосферу и сточные воды. Поскольку в 21 веке. защита

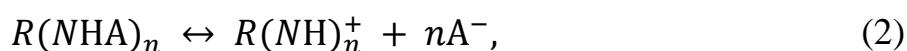
окружающей среды – одна из самых главных проблем промышленного производства, электроосаждение водных красок – это метод окраски XXI в., тем более что технический прогресс в этой области продолжается [12].

Сущность данного метода заключается в том, что за несколько минут формируется равномерное по толщине, однослойное покрытие. Этот метод очень похож на гальванический процесс осаждения металла, но имеет и отличия. Гальванический процесс основан на восстановлении ионов металла на электроде, метод электроосаждения основан на способности полиэлектролитов изменять свою растворимость, это зависит, в свою очередь, от pH среды [13,14].

Процесс электроосаждения лакокрасочных материалов на основе водорастворимых пленкообразователей имеет ряд особенностей: он протекает в водных средах, не связан с электрохимическим разрядом (в отличие от гальванических процессов), сопровождается химическими реакциями пленкообразующего на электроде или в приэлектродном пространстве (в отличие от электрофоретического осаждения). Для нанесения пригодны пленкообразователи, способные в водной среде диссоциировать на ионы с образованием полианионов после нейтрализации (1):



или поликатионов (2):



где  $\text{K}^+$  – катион ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{R}'\text{NH}_3^+$ ,  $\text{Me}^+$ );  $\text{A}^-$  – анион кислоты [1].

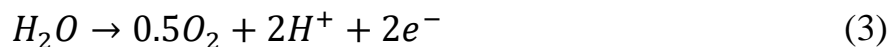
Существует две разновидности процесса окраски таким методом, в зависимости от того, чем является окрашиваемое изделие: анодное и катодное электроосаждение [36].

### 1.1.1 Анодное электроосаждение

До недавнего времени определяющим способом окраски изделий являлось анодное осаждение, проводимое с использованием карбоксилсодержащих

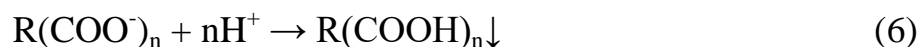
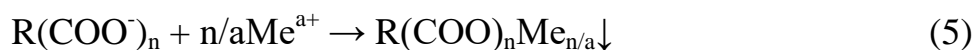
пленкообразующих веществ. В современной промышленности катодное электроосаждение все больше превалирует над анодным [42,43].

Основные электрохимические процессы, протекающие при анодном осаждении в водной среде: электролиз воды (3) и анодное растворение металла (4):



Помимо этих процессов также протекают и другие, такие как декарбонизирование, анодное окисление металла (например, при окрашивании алюминия), окисление пленкообразующего (при больших потенциалах анода).

В результате электролиза воды в прианодном пространстве pH раствора резко понижается (приблизительно до 1). Происходит накопление ионов водорода и металла, а это в свою очередь создает благоприятные условия для образования солевой и кислотной форм пленкообразующего вещества.



Существует ряд факторов, определяющих образование кислотной или солевой форм. Природа покрываемого металла и характер его поверхности – наиболее важные из них. Металлы делят на три группы в зависимости от того, по какому механизму происходит на них осаждение пленкообразующих веществ [15].

К первой группе относят те металлы, которые пассивируют в процессе электроосаждения, либо нерастворимые (платина, алюминий, пассивированное железо). В этом случае главным процессом является электролиз воды, а осадок формируется, как правило, из кислотной формы пленкообразующего вещества.

Металлы второй группы, имеют повышенную склонность к анодному растворению (цинк, никель, серебро, железо). В таком случае помимо разложения воды, электричество будет расходоваться на растворение металла, а

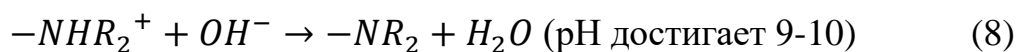
так как концентрация ионов, которые образуются невелика, то осаждение пленкообразователя будет происходить в солевой и кислотной формах [16,17].

К третьей группе относятся медь и ее сплавы. Эта группа характеризуется сильным анодным растворением, образованием осадка в виде основных и средних солей, а также в данном случае отсутствует пассивация, которые получаются в результате реакции между выделяющимися катионами металла и анионами пленкообразующего. Анодное электроосаждение имеет свои недостатки такие, как: пленкообразователи имеют очень низкую стойкость к омылению, а из-за окислительных процессов и щелочного гидролиза ЛКМ теряют кроющую способность.

Недостатком анодного электроосаждения является низкая стойкость пленкообразователей к омылению. Из-за щелочного гидролиза и окислительных процессов ЛКМ теряют кроющую способность [18-22].

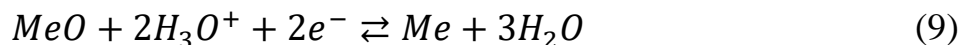
### 1.1.2 Катодное электроосаждение

При катодном электроосаждении используют пленкообразующие вещества, растворимые в воде и образующие поликатионы при диссоциации. В процессе осаждения протекают следующие реакции в прикатодном пространстве (7-8):



Также вместе с данными процессами возможно катодное восстановление оксидов металлов, так как в растворе имеются катионы гидроксония.

Помимо указанных процессов возможно катодное восстановление оксидов металлов (9), в частности, оксидов железа, алюминия, меди, никеля, за счет присутствующих в растворе ионов гидроксония:



При катодном процессе не происходит растворение металлов и его фосфатов (при предварительно отфосфатированной поверхности)[23-27]. Исключено окисление пленкообразователей. Если сравнивать между собой катодное и анодное электроосаждение, то катодное имеет большие преимущества. Главное требование к грунтовкам - высокая антикоррозионная защита. Катодное электроосаждение дороже анодного. Цена окрасочного оборудования для катафореза на 30% выше, чем в случае анодного электроосаждения. Но лучшие защитные свойства покрытий часто делают катодный процесс более предпочтительным, хотя оба метода имеют свои области применения[28-31].

Катодное электроосаждение теоретически всегда считалось наиболее предпочтительным методом окраски по следующим причинам:

- 1) покрытия не подвержены воздействиям, отрывающим их от подложки;
- 2) олигомеры в катионной форме дают щелочную реакцию, т. е. по своей природе являются ингибиторами коррозии; кроме того, они устойчивы к омылению.

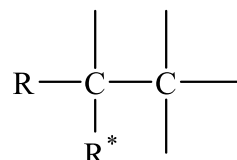
Поэтому, начиная с конца 70-х гг. прошлого века, несмотря на более высокие капитальные затраты на окрасочное оборудование (процесс катодного электроосаждения протекает в кислой среде) начался переход промышленности (прежде всего автомобильной) с анодного электроосаждения на катодное, обеспечивающее лучшую антикоррозионную защиту. Последнее объясняется ингибирующими коррозию свойствами аминосодержащих пленкообразователей, а также очень малым растворением металла подложки в процессе электроосаждения, в отличие от анодного процесса. При этом обеспечивается высокое сопротивление электроосаждённой пленки, что увеличивает рассеивающую способность [32,33].

Для катодного электроосаждения применимы такие соединения, которые растворяются в кислой или слабощелочной среде, а коагулируют в



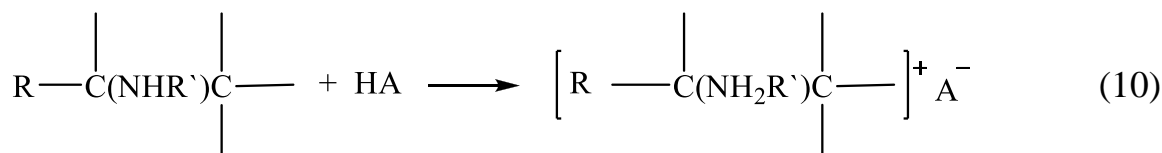
сильнощелочной среде в прикатодном слое ( $\text{pH} > 12$ ) [34]. Следовательно, для таких целей могут быть использованы либо поликатионные смолы, либо дисперсии, стабилизированные катионными поверхностно-активными веществами (ПАВ).

Растворимые катионные пленкообразователи в водонерастворимом имеют вид:



где:  $\text{R}^* - \text{NR}'\text{R}''$ ;  $\text{NHR}'$ ;  $\text{NH}_2$

Растворимость приобретает после нейтрализации водой по реакции 10:



Образовавшаяся после нейтрализации соль, способна диссоциировать в водном растворе, благодаря чему плёнкообразователь приобретает способность растворяться в воде [35,36].

При пропускании электрического тока, на поверхности окрашиваемого изделия (катада), погружённого в ванну с водным раствором ЛКМ, протекает электролиз воды.

В непосредственной близости от окрашиваемой поверхности, в прикатодном пространстве, гидроксильные ионы химически взаимодействуют с поликатионами плёнкообразователя, осажая его на изделии в водонерастворимой форме.

Пленкообразователь, нейтрализованный кислотой, представляет собой ониевое соединение, которое при диссоциации в воде образует ониевые катионы. В качестве атомов, участвующих в образовании таких катионов могут быть использованы элементы групп V, VI, VII. Ниже приведены примеры:

Группа V (n = 4)	Группа VI (n = 3)	Группа VII (n = 2)
$R_4N^+$	$R_3O^+$	$R_2Cl^+$
$R_4P^+$	$R_3S^+$	$R_2Br^+$
$R_4As^+$	$R_3Se^+$	$R_2I^+$
$R_4Sb^+$	$R_3Te^+$	

В V группе наиболее применимыми для катодного электроосаждения пленкообразователей являются аммониевые основания. В качестве радикалов в аммониевых смолах могут выступать пленкообразователи всех известных типов: эпоксидные, полиэфирные, алкидные, акриловые и др. Другие катионы этой группы мало применимы из-за их токсичности.

Из катионов, образуемых гетероатомами VI группы, наиболее применимы триалкил(арил)сульфониевые соединения, которые образуют пленкообразователи с температурой отверждения 50—150 °С, с хорошими физико-механическими и защитными свойствами. Однако они менее применимы, чем аммониевые из-за более неприятного запаха летучих сульфидов. Полиэлектролиты на основе Se и Te выделяют летучие продукты с еще более резким запахом и токсичностью. Оксониевые соединения неустойчивы [37,38].

Ониеые соединения VII группы практически неприменимы, так как они легко гидролизуются в водной среде при низких температурах.

В качестве пленкообразователей, применяемых для получения металл-полимерных покрытий методом катодного электроосаждения, могут применять эпоксидные смолы на основе аминов и акриловых соединений.

Эпоксидные смолы относят к типу синтетических пленкообразователей, полученных методом поликонденсации. Для придания эластичности смолы модифицируют, вводя в них полиэфирные, алкилфенольные и другие группы. Функциональность смол также повышают за счет введения OH- и NH-групп, для чего эпоксидные смолы обрабатывают аминоканололами (например,

диэтаноломином) и полиаминами (дипропилентриамин), первичные аминогруппы которых блокированы кетонами (кетиминами), поэтому присоединяться к ним могут только вторичные аминогруппы.

Полученный таким образом аддукт представляет собой амин, который можно нейтрализовать органическими кислотами (уксусной, молочной или муравьиной) [39]. Структура молекулы нейтрализованного эпоксидного пленкообразователя приведена ниже (рис.1):

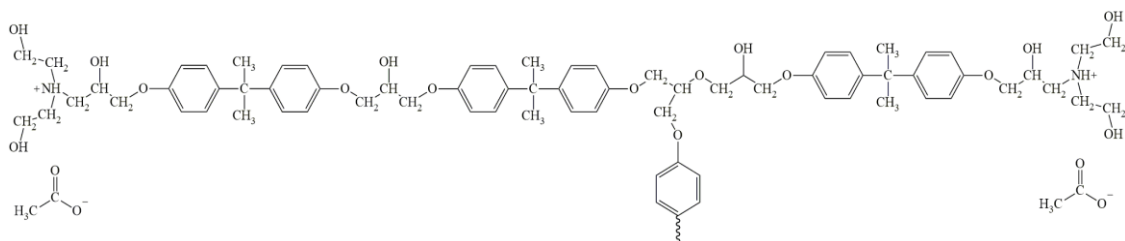


Рисунок 1 – Строение плёнкообразователя для электроосаждения на основе эпоксиаминного аддукта

Оптимальный вариант отверждения таких соединений - применение в качестве отвердителей, блокированных изоцианатов. Этот способ получил наибольшее промышленное применение.

Реакция отверждения изоцианатами, как известно, катализируются щелочами. Поэтому модифицированные эпоксидные смолы, обладающие основными свойствами, активно взаимодействуют с блокированными изоцианатами. Блокированные изоцианаты не растворяются в воде. Однако они хорошо совмещаются с модифицированными эпоксидными смолами и при возникновении свободных изоцианатных групп быстро отверждают их.

Другие подобные пленкообразователи получают на основе акриловых смол, содержащих третичные аминогруппы (например, диметиламиноэтилметакрилат). Пленкообразователи акрилового типа также получают по полимераналогичным реакциям. При этом используют эпоксиакриловые смолы и к ним присоединяют третичные или вторичные полиамины, после чего проводят нейтрализацию кислотами (11):

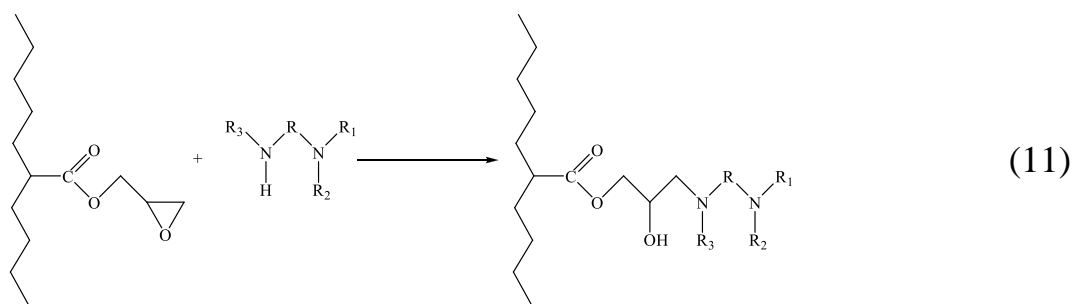


Рисунок 2 – Строение плёнкообразователя для электроосаждения акрилового типа

Пленкообразователи на основе акриловых смол, как правило, комбинируют с аминосмолами. На их основе получают однослойные покрытия, используемые в качестве грунта под покрытия из других материалов, например эпоксидных [40,41].

Применяют также катодно-активные пленкообразователи на основе сополимеров малеинового ангидрида, которые, как известно, могут вступать в реакцию с третичными и вторичными диаминами с образованием имидов, становящихся после нейтрализации водорастворимыми.

### 1.1.3 Условия и режимы проведения электроосаждения

Водоразбавляемые лакокрасочные материалы для электроосаждения представляют собой композиции, состоящие из одного или нескольких связующих, пигментной части и летучей части (нейтрализаторы, кислоты, добавки органических растворителей, вода). Наилучшие результаты достигаются, если все составляющие композиции лакокрасочного материала осаждаются с одной скоростью.

Концентрация твердого вещества в ванне обусловлена достаточной электрофоретической подвижностью частиц, стабильностью системы и т. д. Как правило, она находится в пределах 8 – 20%.

Максимальное осаждение наблюдается при концентрации около 10%; возрастание последней сопряжено с повышением вязкости и уменьшением

подвижности частиц смолы и пигментов. При соотношении смола:пигмент — 1:1 (по весу) хорошие покрытия можно получить и при концентрации до 30 %. При низкой концентрации ( $c < 5 \%$ ) возникает опасность образования неоднородной пленки. Небольшие добавки органических растворителей, снижающих вязкость и мало изменяющих значения  $\epsilon$  и  $\zeta$ -потенциала, облегчают перенос частиц и формирование осадка.

Оптимальную концентрацию краски в ванне обычно подбирают эмпирически в зависимости от типа краски, требуемой толщины покрытия и производительности установки[44,45].

Естественно, что при составлении рецептуры пигментированных грунтовок и эмалей, наносимых электроосаждением, приходится уделять большое внимание электрокинетическим свойствам всех компонентов краски. Необходимо, чтобы частицы пигментов имели не только одинаковый по знаку заряд с частицами смолы, но и обладали бы близкой подвижностью в электрическом поле. В противном случае соотношение пигмент:связующее в пленке и в ванне будет различаться, что скажется на качестве покрытия и затруднит корректировку состава ванны[46].

Установки по получению покрытий методом электроосаждения работают в одном из двух режимов: при постоянном напряжении на электродах и при постоянной плотности тока.

В первом случае на электроды подают потенциал 30 – 150 В, а сопротивление краски и конструкцию ванны подбирают таким образом, чтобы обеспечить плотность тока на аноде около  $6 - 10^{-4} \text{ А/см}^2$ . Постоянная плотность тока сохраняется лишь до сравнительно небольшой толщины пленки (например, при получении пленки из алкидных водорастворимых грунтовок — до толщины  $\sim 40 \text{ мкм}$ ), после чего возрастающее сопротивление слоя и поляризация препятствуют дальнейшему осаждению.

При втором способе автоматическим устройством, регулирующим напряжение, поддерживают постоянный ток, причем несколько больший, чем при первом способе — обычно  $2 \cdot 10^{-3}$ — $3 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup>.

В этом случае можно получать более толстые пленки. Недостатком этого способа, особенно при получении очень толстых пленок, является заметное протекание электролиза и обильное газовыделение (на аноде — кислород, на катоде — водород).

Толщина пленки имеет некоторый предел (20—22 мкм), который определяется зарядом частиц, вязкостью и рН краски, содержанием связующего и пигмента. В режиме постоянного напряжения получают покрытия примерно той же толщины [47].

На некоторых промышленных установках, когда частицы краски имеют малое значение  $\zeta$  - потенциала, электродный потенциал поддерживают в пределах 150 – 200 в, т. е. в том интервале напряжения, где происходит значительный электролиз воды. Для удаления не плотно осевшей избыточной части краски (рыхлого поверхностного слоя) перед извлечением изделия из ванны на короткое время меняют полюса электродов.

До настоящего времени методом электроосаждения получали только однослойные покрытия. Но уже известны примеры получения электроосаждением двухслойных покрытий. Первым слоем в этом случае является обычный катодный эпоксидный грунт. Для верхнего слоя используется анодное акриловое покрытие. Электропроводность первого слоя обеспечивается присутствием сажи в системе. Однако рассеивающая способность при этом, как можно было ожидать, не снижается, так как необходимая электропроводность слоя появляется после его термоотверждения.

После подготовки поверхности с применением цинк-фосфатирования электроосаждением катодной эпоксидной грунтовки с повышенным содержанием сажи в системе наносится первый слой покрытия. После

непродолжительного термоотверждения он приобретает электропроводящие свойства. Вторым слоем является цветное анодное покрытие. Сверху наносится прозрачный лак инфракрасного отверждения [48].

#### **1.1.4 Виды дефектов лакокрасочного покрытия**

Структура покрытий зависит не только от того, по какому механизму протекает образование осадка при электроосаждении, но главным образом от надмолекулярной структуры полимерного раствора плёнкообразователя. Если проводить процесс электроосаждения из структурированного раствора, то размеры первичных агрегатов увеличиваются и на покрытии образуется шагрень. Вследствие этого число свободных карбоксильных групп, находящихся на поверхности полимера и принимающих участие в процессе нейтрализации, уменьшается, для массы полимера, что и в случае неструктурированного раствора. Поэтому при проведении процесса при одинаковых электрических параметрах в случае повышенной концентрации лакокрасочного материала в ванне наблюдается избыток свободных ионов  $H^+$  в анодном пространстве по сравнению с тем, которое требуется для полного осаждения полимера. Расширяется зона реакции, в результате на покрытии образуются наплывы. Избыточная кислотность анодного пространства вызывает нежелательное усиление анодного растворения металла, которое непосредственно зависит от электрических параметров процесса [44].

Кроме шагрени и наплывов, на покрытиях, полученных электроосаждением, наблюдается дефект, называемый кратообразованием.

Кратеры – это место локализации на аноде выделяющегося  $O_2$  при электролизе воды. Любая причина, способствующая выделению кислорода, увеличивает риск образования кратерообразования. Для предотвращения этого отрицательного явления существует несколько способов.

Во-первых, можно ввести в ванну кислородные деполяризаторы – неэлектролиты (гидрохинон). При этом все группы плёнообразователя, способные к окислению, также реагируют с кислородом.

Во-вторых, осуществляют постоянное обновление анодного пространства в результате интенсивной циркуляции лакокрасочного материала в ванне. Скорость перемешивания зависит от скорости электроосаждения лакокрасочного материала.

В-третьих, применение ультразвука для сбивания пузырьков выделяющего на аноде кислорода, обратного импульса импульсной подачи тока определённой формы.

В-четвёртых, поддержание оптимальной концентрации полярных органических растворителей (спирты, эфиры), входящих в небольших количествах в состав лакокрасочных материалов для электроосаждения. Полярные органические растворители, снижая анодную поляризацию, могут влиять на межфазное натяжения на границе раствор – металл – газ, улучшая смачиваемость поверхности анода содержимым ванны и облегчая отрыв пузырьков кислорода от поверхности анода. Добавки органических растворителей могут пластифицировать осаждающиеся на аноде полимерные частицы, за счёт чего облегчается их коалесценция. Это способствует вытеснению кислородных пузырьков с поверхности анода и уменьшает пористость покрытий.

Дефекты покрытия, вплоть до отсутствия образования покрытия, могут быть обусловлены присутствием в ванне примесей посторонних электролитов. Следовательно, необходимо исключать засорения ванны ими. С этой целью изделия перед окраской промывают обессоленной водой [49].



### 1.1.5 Факторы, определяющие процесс электроосаждения

Одни факторы, определяющие процесс электроосаждения связаны с характеристиками лакокрасочных материалов и режимами проведения процесса электроосаждения.

С повышением температуры увеличивается подвижность частиц в ванне, следовательно, и скорость осаждения. Однако регулировать температуру следует таким образом, чтобы не нарушить стабильность и не понизить концентрацию органического основания вследствие испарения.

Способ обработки стальной поверхности перед окраской мало сказывается на скорости электроосаждения: как на чистой, так и на фосфатированной стали осаждение проходит примерно с одинаковой скоростью. Однако природа электрода сильно влияет на скорость осаждения и качество покрытия [50-53].

Все металлы можно разделить на три группы в зависимости от количества электричества, потребляемого на их растворение (по Ф. Беку):

- пассивирующие металлы (алюминий, железо) и «благородные» металлы – платина и золото;
- металлы, подверженные электрохимическому растворению;
- медь и ее сплавы, которые в очень сильной степени растворяются электрохимически.

При изучении анафореза водорастворимых смол в гальваностатическом режиме установлено, что выход электрохимически растворенного металла в условиях электроосаждения увеличивается в следующем ряду: золото – железо – алюминий – цинк – никель – серебро – медь [54-58].

Например, на алюминии осаждение проходит хуже, чем на стали, однако алюминиевую поверхность можно «облагородить» обработкой хромовыми солями, что предотвращает образование на поверхности пленки окиси алюминия, имеющей высокое электрическое сопротивление. Очень плохо

происходит осаждение на таком электроположительном металле как цинк. В этом случае анодный процесс, связанный с растворением электрода, протекает даже при малых значениях потенциала и плотности тока. Плотные и высококачественные пленки получаются на благородных металлах. В случае катафореза наилучшими защитными свойствами обладают покрытия на никеле и меди[59].

Наилучшие результаты получаются при осаждении из красок с определенным минимальным значением рН, обеспечивающим лишь достаточную, стабильность краски и электропроводность ванны. Каждый тип лакокрасочного материала имеет свой диапазон рН, в котором обеспечивается наилучшая совместимость с водой и наибольшая толщина покрытия.

В процессе осаждения на катоде выделяется аммиак (или амин), компенсируя разрядку на аноде отрицательно заряженных частиц смолы. Поскольку растворение аммиака в ванне увеличивает рН и затрудняет электроосаждение, вокруг катода устанавливают специальные мембраны, внутри которых концентрация аммиака превышает точку насыщения, так что вновь выделяющиеся его количества легко отводятся в атмосферу. Для поддержания постоянного значения рН можно также использовать ионообменные смолы или удалять избыточное основание путем испарения.

Добавка в ванну смешивающегося с водой органического растворителя (главным образом спиртов) повышает стабильность краски и снижает пенообразование, обусловленное газовыделением на электродах. Поскольку при этом увеличивается сопротивление ванны, приходится несколько повышать потенциал, подаваемый на электроды. В ходе электроосмоса вместе с водой из пленки удаляется смешивающийся с водой растворитель. Поэтому он в меньшей степени влияет на процесс электроосаждения и его параметры. Несмешивающиеся с водой органические растворители в большей степени

вливают на процесс, причем для высших спиртов их влияние увеличивается с увеличением молекулярной массы спирта [60-64].

При использовании смесей пленкообразователей обычно бывает трудно добиться одинаковой скорости осаждения обоих компонентов. Так, краски на основе смеси водорастворимых алкидных и аминформальдегидных смол (подвижность первой выше) часто дают плохо высыхающие и излишне пластифицированные покрытия.

Металлы, даже применяемые как добавки, имеют свои специфические особенности осаждения, несут некоторые осложнения в выбор режима нанесения и сам механизм нанесения. Поэтому в следующем разделе речь пойдет об отличительном поведении металлов при их осаждении и факторах, оказывающих отклонения от параметров электроосаждения[65,66].

## **1.2 Электроосаждение гальванических покрытий**

Для защиты изделия от коррозионного разрушения, улучшения декоративных свойств, для улучшения способности отражения применяются электролитические процессы. Процесс восстановления металла на катоде называется электрокристаллизацией[67,68]. В процессе возникновения кристаллов, в первую очередь появляются зародыши критической величины, катод находится в пассивном состоянии, а значит первые критические зародыши возникают при небольшом перенапряжении, дальнейший рост не требует дополнительной поляризации. Различные исследования выявили, что чем более мелкая и плотная структура гальванических осадков, тем выше декоративные, механические и защитные свойства, гальваническая система существует в двух состояниях неравновесном и равновесном[69-71].

Структура металлических осадков - один из главных факторов, определяющих их химические, физические, механические свойства и защитно-декоративные свойства. Вследствие этого получение осадков требуемой

структуры имеет большое значение при получении покрытий на металлических деталях электролитическим методом[72].

Было проведено множество исследований, которые доказали, что чем плотнее и мельче структура электролитических (гальванических) осадков, тем выше их механические и защитно-декоративные свойства. Осадки такого типа зачастую обладают меньшей пористостью, лучшей коррозионной стойкостью, повышенной твердостью и сопротивляемостью механическому воздействию, обладают лучшими декоративными свойствами (светлые, иногда блестящие осадки) [73].

Ввиду вышеперечисленных причин в гальваностегии тщательно подбирают состав электролитов и режим работы ванн так, чтобы они обеспечивали получение плотных и мелкокристаллических осадков[74]. Однако далеко не все металлы при обычных параметрах электролиза способны образовывать подобные осадки.

Большой пласт знаний в области гальваностегии позволяет получать осадки требуемой структуры всех технически важных металлов, применяемых в современной промышленности[75]. Для этого необходимо применять более сложные условия электролиза, чем в других электрометаллургических процессах. Данный факт определяет первостепенное значение знаний в области гальванотехники о закономерностях электроосаждения металлов в зависимости от различных факторов, в том числе параметров проведения процесса[76].

### **1.2.1 Факторы, влияющие на структуру и свойства гальванических покрытий**

Плотность тока: значительное влияние на структуру катодных осадков может оказывать плотность тока, когда значения этой величины маленькие, изменения, которые происходят вблизи катода не оказывают большого влияния на электрокристаллизацию, а значит рост зародышей кристалла происходит без

затруднений, а когда переходят к большим значениям плотности тока изменения около катода становятся заметны, можно сказать о том, что увеличение плотности тока ведет к получению мелкокристаллических осадков[77]. Предельно допустимая плотность тока очень сильно зависит от других условий электролиза, тогда ее оптимальное значение находят с учетом факторов, которые определяют условия электролиза (температура, перемешивание электролита и т.д.)

**Температура электролита:** при увеличении температуры электролита происходят заметные изменения такие, как: уменьшение пассивации анодов, увеличение электропроводности электролита, увеличение растворимости солей, можно отметить то, что повышение температуры вызывает снижение катодной поляризации и способствует образованию крупнокристаллических осадков.

**Перемешивание электролитов:** во время перемешивания электролита из-за увеличения скорости диффузии происходит уменьшение концентрационной поляризации, а это в свою очередь способствует образованию осадков крупнокристаллической структуры. При перемешивании можно применять высокие плотности тока. Если в ваннах правильно сочетать плотность тока и температуру электролита можно получить мелкокристаллические осадки[78]. Гораздо выгоднее работать с большими плотностями тока, поэтому больше всего работают с перемешиванием для того, чтобы повысить плотность тока, и, как правило, чем выше плотность, тем более интенсивным должно быть перемешивание электролита.

**Влияние структуры покрываемой поверхности:** в результате исследований было установлено, что, как правило, структура осадка воспроизводит структуру поверхности, если сначала протравить поверхность, то срастание осадка с поверхностью значительно увеличится. При покрытии одного металла другим, также наблюдается воспроизведение структуры, несмотря на то, что эти металлы отличаются по своей природе друг от друга, но в случае, если

покрытие имеет мелкокристаллическую структуру, то воспроизводимость в данном случае уже не будет наблюдаться[79].

### 1.2.2 Кадмирование

В качестве металла для получения металлополимерных покрытий было предложено использовать кадмий. Дело в том, что гальваническое кадмиевое покрытие применяется для защиты чёрных металлов от коррозии особенно в жестких условиях эксплуатации, например, на морских кораблях, самолетах. Из-за того, что электрохимические потенциалы железа и кадмия наиболее близки, кадмиевые покрытия обладают большим сроком эксплуатации, чем цинковые.

Несмотря на ограничение применения кадмия с 2016г в России и Евросоюзе, заключающегося в том, что содержание кадмия в изделиях не должно превышать 0,01 % от общего веса изделия, 40 % производимого кадмия используется для нанесения антикоррозионных покрытий на металлы, так как общий вес покрытия в массе изделия незначителен. При этом в других странах такие ограничения отсутствуют, например, в Китае и Мьянме.

Кадмий – ковкий и весьма пластичный металл. Плотность –  $8,6 \text{ г/см}^3$ , температура плавления –  $321 \text{ }^\circ\text{C}$ . Не растворяется в щелочах. Его атомная масса составляет 112,4, в соединениях двухвалентен, стандартный потенциал равен – 0,40 В. Соли и пары кадмия ядовиты [80].

Кадмий относится к числу относительно редких цветных металлов. Его высокая стоимость ограничивает его области применения. В основном его используют в производстве щелочных (кадмиево-никелевых) аккумуляторов, для антикоррозионных покрытий (кадмирование) и для приготовления специальных припоев [81].

Покрытие кадмием широко применяется в радиотехнической, электронной и других отраслях промышленности. Продукты коррозии кадмия

менее объемисты, чем продукты коррозии цинка, кадмий легче паяется с применением неагрессивных флюсов [82]. Кадмирование весьма эффективно для защиты железа в морской воде и морской атмосфере. Высокая пластичность кадмия создает непревзойденные условия для легкой и плавной затяжки всех резьбовых соединений, эксплуатируемых при температуре до 250 °С [83].

### **1.2.3 Электролиты для кадмирования**

В зависимости от природы металла изделия и покрытия, а также условий эксплуатации все металлические покрытия по характеру защиты подразделяются на катодные и анодные. Катодные покрытия защищают покрываемое изделие механически в результате сплошности металлического слоя, полностью изолирующего поверхность изделия от окружающей среды [84]. При нарушении сплошности катодные покрытия усиливают коррозионный процесс, являясь катодом в образовавшейся гальванопаре покрытие – металл изделия.

Антикоррозионную стойкость кадмиевых покрытий можно повысить следующими способами: хроматной пассивацией, фосфатированием, лакировкой, а также легированием другими металлами в процессе электрохимического осаждения.

Электролитическое кадмирование проводится в кислых и цианистых электролитах.

Кислые кадмиевые электролиты не допускают применения в процессе электролиза повышенных плотностей тока. Осадки, полученные из них, отличаются грубой структурой. Из кислых электролитов осадки удовлетворительной структуры можно получить только при введении специальных добавок – коллоидов. Как без добавок, так и с добавками, кислые электролиты кадмирования имеют малую рассеивающую способность и для покрытия сильно профилированных изделий не пригодны [85,86].

Плотность тока в кислых электролитах, работающих в стационарных условиях, обычно не превышает  $2 \text{ А/дм}^2$ , а выход металла по току близок к 100 % [87].

Цианистые кадмиевые электролиты позволяют получать плотные осадки мелкозернистого строения даже без применения специальных добавок и обладают высокой рассеивающей способностью, еще большей, чем аналогичные цинковые электролиты. Плотность тока в цианистых электролитах составляет  $1-2 \text{ А/дм}^2$ , выход металла по току 90-95 % [88]. Введение специальных добавок в цианистые кадмиевые электролиты позволяет получить блестящие покрытия. В то же время эти электролиты отличаются всеми недостатками, присущими цианистым электролитам: непостоянством состава в следствие разложения цианидов, ядовитостью и сравнительной дороговизной. Однако преимущества, которыми обладают кадмиевые цианистые электролиты, настолько значительны, что данные электролиты нашли широкое применение в современной промышленности.

**Кислые электролиты.** Из кислых электролитов кадмирования практическое применение получили сульфатные и фторборатные.

Основным компонентом сульфатных электролитов является сульфат кадмия. К его раствору обычно добавляют соли, повышающие электропроводность электролиза и отчасти катодную поляризацию. К таким соединениям относятся сернокислый аммоний, сернокислый алюминий и сернокислый натрий [89]. Кислотность электролита играет важную роль в процессе осаждения кадмия: при ее повышении падает выход по току, на катоде увеличивается выделение водорода и наблюдается ухудшение рассеивающей способности; защелачивание электролита вызывает образование гидроокиси кадмия в катодной зоне, что является причиной шероховатостей осадков. Борная кислота и отчасти сернокислый аммоний играют роль буферных



добавок, регулирующих кислотность ванны. Последняя для сернокислых электролитов должна поддерживаться в пределах  $\text{pH} = 2-5,5$ .

Используя фторборатные кадмиевые электролиты, можно получить мелкозернистые плотные осадки кадмия. Данные электролиты характеризуются более высокими буферными свойствами, чем сульфатные электролиты [90].

Для улучшения качества кадмиевых осадков, получаемых из кислых электролитов, к последним добавляют коллоидные вещества: пептон, желатину, столярный клей и крезол. Наиболее эффективным из них является клей. Действие коллоидов сводится к повышению катодной поляризации [91].

**Цианистые электролиты.** Цианистые электролиты кадмирования широко применяются в приборостроительной промышленности для покрытия сложнопрофилированных деталей. Эти электролиты обеспечивают получение мелкозернистых и равномерных осадков кадмия.

Кроме кадмия, присутствующего в электролите в виде цианистого комплекса, необходимыми составными компонентами электролитов являются свободный цианистый натрий и каустическая сода, облегчающие растворение кадмиевых анодов и повышающие величину катодной поляризации, что обуславливает уменьшение размеров кристаллов и увеличивает рассеивающую способность электролита.

Также в электролит добавляют сульфат натрия, механизм действия которого точно не установлен. Однако практика показывает, что введение сульфата натрия обеспечивает значительно большую устойчивость электролита [92]. Для получения гладких полублестящих покрытий добавляют сульфат никеля и сульфированное масло.

В электролите всегда присутствует некоторое количество свободной едкой щелочи, образовавшейся в результате гидролиза цианидов. При приготовлении кадмиевого электролита из гидроокиси кадмия едкий натр образуется в эквивалентных количествах по отношению к цианистой соли

кадмия. Некоторые исследователи считают, что повышение концентрации едкой щелочи против той, которая естественно создается в электролите в результате гидролиза цианистого натрия, вредно сказывается на качестве осадка. Однако практика показывает, что свободная щелочь повышает проводимость электролита и катодный выход металла по току, что улучшает качество покрытия. В присутствии щелочи осадки получаются более светлыми и равномерными.

В ваннах для получения блестящих покрытий отсутствие едкого натра отрицательно сказывается на блеске покрытия. Однако введение больших количеств нежелательно, так как это может привести к снижению катодного выхода металла по току и образованию шероховатых неблестящих осадков [93].

Иногда для придания покрытию блеска в электролит добавляют блескообразующие компоненты, а после осаждения покрытия осветляют посредством погружения деталей на две-три секунды в раствор 30 %-й перекиси водорода с добавлением серной кислоты.

#### **1.2.4 Коррозионностойкая способность кадмиевых покрытий**

В зависимости от природы металла изделия и покрытия, а также условий эксплуатации все металлические покрытия по характеру защиты подразделяются на катодные и анодные. Катодные покрытия защищают покрываемое изделие механически в результате сплошности металлического слоя, полностью изолирующего поверхность изделия от окружающей среды. При нарушении сплошности катодные покрытия усиливают коррозионный процесс, являясь катодом в образовавшейся гальванопаре покрытие – металл изделия.

Антикоррозионную стойкость кадмиевых покрытий можно повысить следующими способами: хроматной пассивацией, фосфатированием,

лакировкой, а также легированием другими металлами в процессе электрохимического осаждения.

### 1.2.5 Электролитическое покрытие сплавами

#### Сплав кадмий-никель

Наилучшими защитными и механическими свойствами обладают покрытия сплавом, содержащим 8-23% никеля. Такое покрытие можно применить для защиты от коррозии изделий, работающих в жестких условиях: в атмосфере с повышенной влажностью при высокой температуре, а также в атмосфере продуктов сгорания органического топлива[94-100]. Для осаждения этого сплава рекомендуется следующий электролит и режим процесса:

Сульфат кадмия $Cd(SO_3NH_2)_2$	0,1
Сульфат никеля $Ni(SO_3NH_2)_2$	1
Гликоль, г/л	60
Желатин (медицинский), г/л	2
Нафталиндисульфокислота, г/л	2
рН	3,2 - 4
Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	0,75 - 1,5
Катодный выход по току, %	55 - 75
Температура, °С	40 - 45

Аноды применяются комбинированные с отдельной подводкой тока. Анодная плотность тока составляет для кадмия 0,7 А/дм<sup>2</sup>, для никеля 0,4 А/дм<sup>2</sup>.

Разработан высокопроводительный полиэтиленполиаминовый электролит, из которого можно получить плотные светло-серые покрытия сплавом кадмий-никель с содержанием 8-12,5 % никеля в широком диапазоне плотностей тока (3-20 А/дм<sup>2</sup>) с выходом по току 48-79 %. Рекомендован следующий состав электролита (г-экв/л):

Комплексное соединение кадмия $Cd_2SO_4$	... 0,3
Комплексное соединение никеля $Ni_2SO_4$	... 0,5
pH	... 10,5 - 11,5

Буферная емкость и электропроводность этого электролита повышаются при введении в него добавок буры (0,2 н.) и сернокислого аммония (0,4 – 0,7 н.). Целесообразно применение никелевых анодов при соотношении анодной катодной поверхности равном 1:2. Электролит необходимо корректировать концентрированными добавками солей обоих металлов[101].

Коррозионные испытания стальных образцов, покрытых сплавом Cd-Ni, во влажной камере и в атмосфере(морского тумана) показали, что сплав, содержащий 9-12 % Ni, не уступает кадмиевому покрытию.

### **Сплав кадмий-олово**

Покрyтия, содержащие 25% олова, имеют высокие защитные свойства при испытании в камере солевого тумана. Покрyтия, содержащие 40-60% кадмия, обладают высокой стойкостью против коррозии. Такие покрyтия в условиях камеры солевого тумана показывают более высокую стойкость, чем кадмиевые покрyтия, покрyтия сплавом Sn-Zn и покрyтия сплавом Cd-Zn[102, 103]. Особый интерес представляет использование сплава Cd-Sn для защиты от коррозии стальных деталей авиационного оборудования, где условия работы из-за большого перепада температур и конденсации влаги на поверхности деталей, а также воздействия паров пластмасс, изоляционных материалов, смазочных масел и топлив особенно тяжелы.

В камере тепла и влаги, кадмиевооловянные пассивированные покрyтия указанного состава не уступали по коррозионной стойкости покрyтиями сплавом Sn-Zn (80% Cd и 20% Zn) и покрyтиям сплавом Sn-Zn (80% Sn и 20% Zn). На указанных покрyтиях в этих условиях образуются плотные нестирающиеся пленки продуктов коррозии, повышающие из коррозионную

умтойчивость. Для нанесения покрытия сплавами Cd-Sn рекомендованы фторборатные, цианистые, хлоридфторидные и сульфатные электролиты.

Покрытие содержит 40-60% Cd. Аноды изготавливаются из сплава, отвечающего составу катодного покрытия, а анодная плотность тока должна быть равна 3-5 А/дм<sup>2</sup>.

Концентрация олова и кадмия в электролите оказывает различное влияние на состав катодного осадка. Увеличение концентрации олова значительно повышает его содержание в покрытии. Изменение концентрации кадмия в меньшей степени влияет на состав катодного осадка. Установлено, что увеличение концентрации кадмия в электролите на 10 г/л повышает его содержание в осадке приблизительно на 10%. С увеличением фторбората аммония в электролите происходит снижение содержания олова в сплаве. Концентрация борной кислоты мало отражается на составе катодного сплава.

Катодная плотность тока существенно влияет на состав катодного сплава: увеличение плотности тока на 1 А/дм<sup>2</sup> снижает содержание олова в катодном сплаве на 20-25%. В присутствии роданистого аммония зависимость состава сплава от плотности тока становится менее резко выраженной[104]. Перемешивание электролита способствует обогащению катодного сплава оловом. При повышении температуры содержание олова падает, и качество покрытий ухудшается.

Покрытие сплавом Cd-Sn производится также из цианистых электролитов, содержащих цианид кадмия, станнат натрия, цианистый натрий и едкий натр. Натриевые соли могут быть заменены калиевыми, что увеличивает катодный выход металлов по току. Содержание олова в покрытии возрастает с повышением концентрации цианистого натрия и температуры электролита, но падает с увеличением концентрации щелочи. Состав катодного осадка практически не зависит от катодной плотности тока.

Очень прост по составу хлоридфторидный электролит, разработанный на кафедре электрохимии МХТИ имени Д.И. Менделеева. Состав электролита (г-экв/л) и режим процесса:

Аммоний фтористый $\text{NH}_4\text{F}$	.... 1,2
Кадмий хлористый $\text{CdCl}_2$	.... 0,5
Олово хлористое $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	.... 0,3
Полиэтоксисамин СК, мл/л	.... 0,5
pH	.... 3,6-4,2
Катодная плотность тока, $\text{A}/\text{дм}^2$	.... 1-1,5
Температура, °C	.... 18-25

Содержание олова в катодном покрытии составляет ~ 25% и не зависит от плотности тока в указанных пределах. Аноды применяются из сплава, который по составу соответствует составу катодных покрытий. Анодная плотность тока 0,5-5  $\text{A}/\text{дм}^2$ .

### **Сплав кадмий-медь**

Сплав кадмий-медь трудно получать термическим путем. Это объясняется летучестью кадмия, хрупкостью сплавов и трудностью удаления их из форм из-за образования изломов. С этой точки зрения получение сплава электрохимическим путем кажется перспективным.

Электроосажденные сплавы состоят из различных фаз. Только при содержании от 28 до 52 % меди сплавы гомогенны. Можно получить полублестящие серебрист-белые или тускло-желтые осадки. Сплавы Cu-Cd могут имеют белые или тускло-желтые осадки. Сплавы Cu-Cd могут имитировать цвет золота. Состав электролита указан в табл 1 (ванна №1). Осадок покрывается цветным лаком[105,106].

Сплавы Cu-Cd применяются также для покрытия подшипников тяжелого типа в дизелях и авиационных двигателях (ванна №2). Сплав, содержащий 5% Cd, обладает хорошей теплопроводностью и антифрикционными свойствами и может применяться как для непосредственного покрытия трущихся

поверхностей, так и в качестве промежуточного слоя в подшипниках. В последнем случае он покрывается сверху индием, который диффундирует в сплав при термообработке.

Таблица 1 . Составы электролитов и режимы электролиза для осаждения сплавов кадмий-медь

№ ванны	Компонент в г/л						D <sub>к.в</sub> а/дм <sup>2</sup>	T <sub>в.в</sub> °C	Содержание меди в сплаве в %
	CuCN	Cd(CN) <sub>2</sub>	CdO	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaCN (общий)	NaCN (свободный)			
1	22,5	-	2	15	34	7,5	2	25	75-95
2	30	4	-	-	35	-	0,2-1,0	25	85-95

Об осаждении сплавов толщиной до 1 см. Сплав затем формируется в бруски и применяется для изготовления контактов сварочных аппаратов. В качестве анодов применяется сплав того же состава что и осаждаемое покрытие.

### 1.3 Набухание

Прежде чем растворяться в низкомолекулярной жидкости, полимер набухает. Набухать полимер может и в результате поглощения паров жидкости, увеличиваясь в объеме [43].

Набухание – это самопроизвольный процесс поглощения низкомолекулярного растворителя высокомолекулярным веществом. Набухание часто является начальным этапом растворения высокомолекулярных веществ.

При набухании молекулы низкомолекулярной жидкости (или ее пара) проникают между элементами структуры полимера, вызывая межструктурное набухание, или внутрь структур, раздвигая макромолекулы (внутрипористое набухание). Следовательно, процесс набухания - это сорбция (поглощение)

низкомолекулярного вещества полимером, сопровождающаяся увеличением его массы, объема и изменением структуры.

При набухании высокополимер поглощает низкомолекулярный растворитель, значительно увеличивается в весе и в объеме без потери микроскопической однородности. Объем ВМС при набухании может увеличиваться до 1000-1500 % [59].

Различают ограниченное и неограниченное набухание.

Неограниченное набухание - это набухание, самопроизвольно переходящее в растворение. Набухший полимер, представляющий собой раствор низкомолекулярной жидкости в полимере, какое-то время сосуществует со слоем чистой низкомолекулярной жидкости. Через некоторый промежуток времени, когда цепи полимера уже достаточно «раздвинуты», они начинают медленно диффундировать в растворитель. Возникает слой более разбавленного раствора, сосуществующий со слоем более концентрированного раствора. По истечении некоторого времени концентрации обоих слоев делаются равными - слои сливаются, образуя однофазную гомогенную систему.

Неограниченное набухание характерно для линейных аморфных полимеров, сольватированные молекулы которых легко переходят в раствор и равномерно распределяются по всему объему растворителя, образуя гомогенную систему.

Для трехмерных полимеров неограниченное набухание в принципе невозможно, т.к. макромолекулы связаны друг с другом химическими связями, устойчивыми в любых растворителях [43].

Ограниченное набухание - процесс взаимодействия полимеров с низкомолекулярными жидкостями, ограниченный только стадией их поглощения полимером; самопроизвольного растворения полимера не происходит, т.е. цепи полимера полностью не отделяются друг от друга. *Образуются две сосуществующие фазы. Одна фаза представляет собой*



*раствор низкомолекулярной жидкости в полимере, другая - является чистой низкомолекулярной жидкостью (если полимер совсем не растворяется) или разбавленным раствором полимера в низкомолекулярной жидкости.*

Также набухание различается по строению полимера: ограниченное набухание полимеров линейного и сетчатого строения. Для линейных полимеров этот процесс аналогичен ограниченному смешению жидкостей: при определенных условиях (температуре, концентрации компонентов) набухание ограничено, но при соответствующем изменении условий оно может перейти в неограниченное растворение.

Если в полимере имеется пространственная сетка, образованная химическими связями, то цепи ни при каких температурах (ниже температуры разложения полимера) не могут быть разделены. Сшитые полимеры набухают только ограниченно, причем величина набухания зависит от частоты сетки: чем чаще межмолекулярные связи, тем меньше величина набухания [43].

### **1.3.1 Термодинамика набухания сетчатых полимеров**

Пространственно-сшитые полимеры часто синтезируют в присутствии различных низкомолекулярных жидкостей, а в виде готовых изделий они часто работают в различных жидких средах. Поэтому важно уметь оценить термодинамическое сродство этих жидкостей к сетчатому полимеру.

В отличие от набухания линейных полимеров, набухание сшитых полимеров сопровождается высокоэластической деформацией, проявляющейся в распрямлении отрезков цепей между узлами сетки [107]. Это уменьшает вероятность произвольного расположения звеньев, т.е. уменьшает энтропию. Поскольку в классической теории высокоэластичности принимается  $\Delta H_{эл} = 0$ , то свободная энергия высокоэластической деформации  $\Delta G_{эл}$  - величина положительная. Следовательно, изменение свободной энергии при набухании сетчатых полимеров можно представить в виде двух членов:

$$-\Delta G_{\text{общ}} = -\Delta G_{\text{наб}}^{\text{M}} + \Delta G_{\text{эл}} \quad (12)$$

При этом положительное значение  $\Delta G_{\text{эл}}$  уменьшает отрицательное значение  $\Delta G_{\text{общ}}$  [43].

### **1.3.2 Термодинамическое сродство растворителя к полимеру, или термодинамическое качество растворителя**

Процессы, происходящие при постоянных давлении и температуре (а растворение обычно происходит при этих условиях), идут самопроизвольно в направлении уменьшения свободной энергии Гиббса  $G$ , т.е. конечное состояние системы должно характеризоваться меньшими значениями этого параметра, чем начальное. Следовательно, раствор должен обладать меньшей свободной энергией, чем сумма свободных энергий компонентов [111-113].

Химический потенциал компонента в растворе  $\mu_i$  должен быть меньше его химического потенциала до растворения  $\mu_i^0$ , и, следовательно, разность этих величин должна быть отрицательна.

Процесс идет в направлении соединения компонентов только в том случае, если между ними имеется сродство. Поэтому критерии сродства и направленности одни и те же ( $\Delta G < 0$ ;  $\Delta \mu_i < 0$ ): чем больше абсолютное значение этих разностей, тем полнее идет процесс их взаимодействия.

По величине термодинамического сродства принято делить растворители на хорошие и плохие, т.е. оценивать термодинамическое качество растворителя. Хорошими в термодинамическом смысле растворителями называются растворители, при взаимодействии которых с полимерами абсолютные значения величины  $\Delta G$  и  $\Delta \mu_i$  велики. Плохими растворителями называются такие, взаимодействие которых с полимерами сопровождается малым изменением свободной энергии и химического потенциала [111].

Изучение процесса набухания полимера, позволяет определить термодинамическое качество растворителя по отношению к полимеру (по

значению константы Хаггинса  $\Psi$ ). Известно, что все растворители с точки зрения взаимодействия с полимером делятся на термодинамически хорошие, идеальные и плохие. В термодинамически хорошем растворителе взаимодействие полимер-растворитель более предпочтительно, чем взаимодействие полимер-полимер.

В термодинамически плохом растворителе более предпочтительно взаимодействие полимер-полимер. В идеальном растворителе предпочтительность обоих контактов одинакова. Величина константы Хаггинса  $\Psi$  зависит от природы растворителя и полимера, его молекулярной массы и температуры. Значение  $\Psi=0,5$  характеризует полимер, находящийся в состоянии идеального гауссова клубка. Значение  $\Psi<0,5$  соответствует полимерам в термодинамически хороших растворителях,  $\Psi>0,55$  – в термодинамически плохих растворителях [113]. С увеличением молекулярной массы значение константы  $\Psi$  увеличивается.

### **1.3.3 Кинетика набухания**

Основной задачей исследования кинетики набухания полимеров в жидкостях является определение времени установления равновесия в полимере при его переносе из одной фазы в другую. К параметрам, влияющим на кинетику набухания, относятся условия синтеза полимеров, природа матрицы, природа и количество сшивки, природа полярной группы и противоиона, а также размеры и геометрия образца. Из свойств растворителей, влияющих на кинетику набухания полимеров, следует выделить природу растворенного вещества, а также плотность и вязкость раствора. Большое влияние на кинетику набухания оказывают процессы взаимодействия, в других- релаксационные явления. Основным, первичным физическим процессом, осуществляющим сорбцию и набухание, является диффузия растворителя в полимер. Поэтому

теоретически правильное описание кинетики набухания должно опираться на фундамент диффузионных законов[114-116].

Полимерные гели, это системы, состоящие из полимера и растворителя (или раствора), образованные пространственной сеткой из сшитого полимера. В сшитых полимерах, сшивка препятствует полному их растворению, и оно останавливается на стадии набухания.

Скорость установления равновесия зависит от свойств как полимера, так и от составов исходного и конечного растворителя. Кинетика набухания полимерного геля редко описывается кинетическим уравнением первой степени [116]. Причина в том, что при установлении равновесия с новым раствором в полимерном одновременно идут несколько процессов, причем обычно их скорости и степень влияния на объем полимерного геля различны.

**Выводы из литературного обзора:** на основании проведенного анализа литературных данных можно заключить, что катодное электроосаждение полимерных электролитов и электроосаждение кадмия из водных растворов имеют одинаковый общий технологический принцип, который заключается в формировании осадка на отрицательно-заряженной подложке под действием электрического тока. При этом средой для образования частиц кадмия является полиэлектролит. Из-за того, что физико-химические принципы гальванического восстановления ионов кадмия и осаждения полимерных электродов на катоде являются различными, необходимо тщательное исследование процесса совместного электроосаждения полиэлектролита и кадмия, подбор оптимальных параметров и соотношений компонентов. Представляется возможным провести процесс совместного осаждения металлов и полиэлектролита при соблюдении оптимальных условий проведения процесса. Такими условиями являются: состав композиции, напряжение при электроосаждении, температура нанесения, время осаждения.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Объекты исследования

В качестве полиэлектролитного плёнкообразователя использовались промышленные однотипные лакокрасочные материалы для катодного электроосаждения фирм BASF (CathoGuard 570/580 / W 781309), PPG (GEN 6W 780/973), FraiLacke (WK4046HRU999), АО «ЯрЛИ» (ЯрЛИсоат 0430) широко применяемые в машиностроительной промышленности мира и России, которые представляют собой эпоксиаминный аддукт с молекулярной массой 1700-2500, модифицированный блокированным изоцианатом и переведённый в водорастворимое состояние взаимодействием с уксусной кислотой [135].<sup>1</sup>

Концентрация раствора полиэлектролита составляла 11-16 % (с.о.), рН=4,8-5,5, электропроводность  $\mu = 1200-1500$  мкСим/см. Примерная химическая структура приведена на рисунке 3:<sup>1</sup>

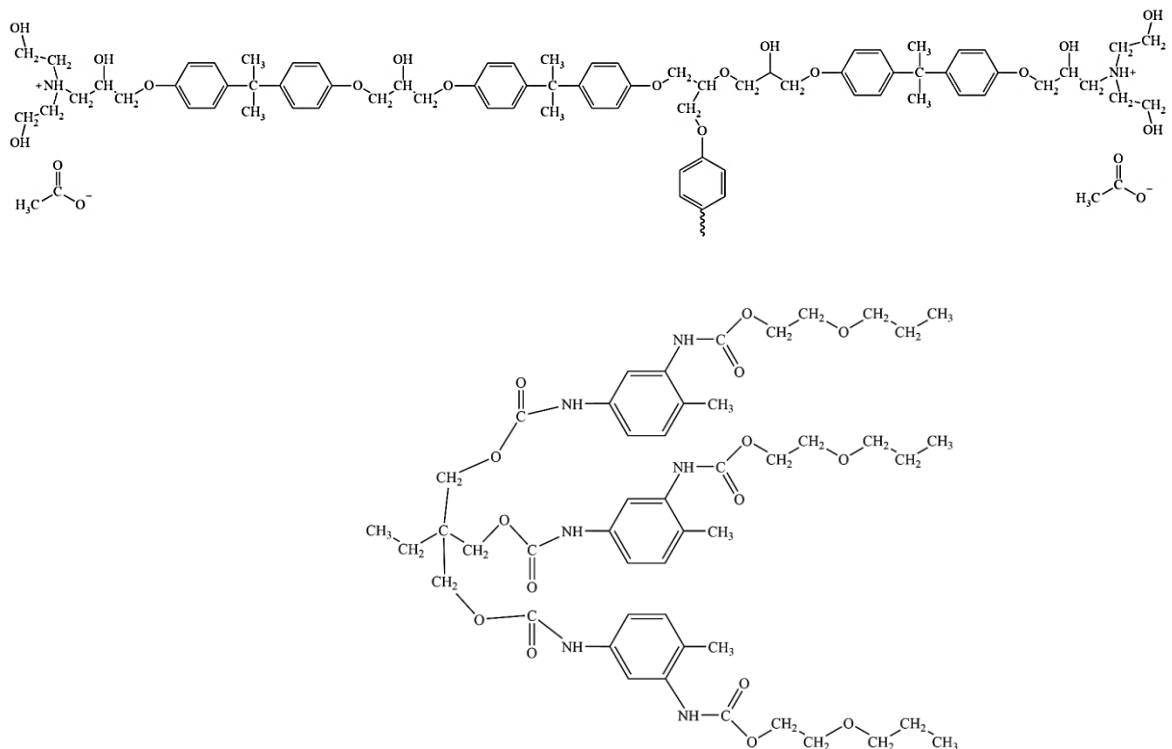


Рисунок 3 - Структурная формула олигомера (эмульсия полиэлектролита)

<sup>1</sup> Лвин К.К., Квасников М.Ю., Чурилов Ю.В. Лакокрасочные металлополимерные покрытия, электроосаждаемые на катоде // Международный Научный Институт "Educatio". — 2017. — Т. 2, № 29. — С. 27–29.

Эмульсия для электроосаждения представляет собой бесцветную жидкость с характерным специфическим запахом аминокислотосодержащих соединений;

Имеет следующие характеристики:

- 1) Температура вспышки 67°C (ISO 3679);
- 2) Температура возгорания по растворителю 200 °C;
- 3) Нижний концентрационный предел взрываемости: 35 г/м<sup>3</sup>
- 4) Плотность –  $\rho = 1,043 \text{ г/см}^3$  при 20°C;
- 5) Растворимость - смешивается с водой.
- 6) Вязкость – 30,3 сек. при 20°C (ISO 2431)

Полимерный электролит становится растворимым в воде за счет реакции нейтрализации с уксусной кислотой, именно поэтому для проведения совместного процесса электроосаждения металлов и полимерных электролитов использовали ацетаты металлов, так как наличие посторонних ионов приводит к коагуляции пленкообразователя.

Для того, чтобы получить наполненное полимерное покрытие, в комплексе с полимерной эмульсией используется пигментная паста, в состав которой кроме пленкообразователя входят пигменты - сажа и диоксид титана.

Диоксид титана, также известный как оксид титана (IV), представляет собой природный оксид титана, химическая формула (TiO<sub>2</sub>). Используется в качестве пигмента. Наиболее важными областями применения являются краски и лаки, а также бумага и пластмассы, на которые приходится около 80% мирового потребления диоксида титана, с температурой плавления 1843°C, кипения 2972°C и разложения 2900°C. Другие сферы применения, такие как печатные краски, волокна, резина, косметические продукты и продукты питания, составляют еще 8%.

Главные свойства диоксида титана: он вовсе не токсичен, имеет химическую стойкость, не меняет запах (только меняется оттенок во время

нагревания), отличается высокой влагостойкостью, полностью совместим с абсолютно любыми пленочными изделиями, имеет высокую отбеливающую и в тот же момент красящую способность.

Сажа - это аморфный углерод, продукт неполного сгорания или термического разложения углеводов в неконтролируемых условиях. Сажа используется в качестве пигмента, она обладает высокой степенью дисперсности частиц. Выдающиеся свойства пигментных саж делают их наиболее часто используемыми черными пигментами в лакокрасочной промышленности. Ежегодное мировое производство углеродной сажи составляет более 4 млн. т, из которых фактически только около 5 % используется в качестве пигмента. Ведущими производителями углеродной сажи в Европе являются Германия, Франция, Италия и Великобритания.

Ацетат кадмия — неорганическое соединение, соль кадмия и уксусной кислоты с формулой  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , бесцветные кристаллы, растворяется в воде, образует кристаллогидраты. Ацетат кадмия образует бесцветные кристаллы и растворяется в воде и метаноле, не растворяется в диэтиловом эфире. В качестве источника ионов кадмия использовали соль уксусной кислоты – ацетат кадмия.

- Традиционные названия            кадмий уксуснокислый
- Молярная масса                        230,50 г/моль
- Плотность                                2,341 г/см<sup>3</sup>
- Температура плавления            255; 256 °С
- Температура разложения            235-290 °С

Взятый для исследования ацетат кадмия соответствует ГОСТ 5824-79, который распространяется на 2-водный уксуснокислый кадмий, который представляет собой прозрачные кристаллы моноклинной системы, расплывающиеся во влажном воздухе; хорошо растворим в воде. Образует кристаллогидраты состава  $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .



Дело в том, что гальваническое кадмиевое покрытие применяется для защиты чёрных металлов от коррозии особенно в жестких условиях эксплуатации, например, на морских кораблях, самолетах. В качестве металла был выбран кадмий, по сравнению с другими металлами обладающий большей химической устойчивостью в морской атмосфере. Электролитом - раствор ацетата кадмия. Как известно, электролитическое осаждение кадмия из его ацетата в промышленности не используется, но в нашем случае использовать другой электролит, к примеру сульфат не представляется возможным.

Это связано с тем, что присутствие посторонних ионов в растворе негативно влияет на процесс электроосаждения, именно поэтому в качестве противоиона к кадмию был выбран ацетат, который используется, как реактив для перевода молекул плёнкообразующего в растворимое состояние.

### **2.1.1 Процесс электроосаждения металлополимерных покрытий**

Процесс электроосаждения металлополимерного покрытия проходит в ванне окунания. Лабораторная установка электроосаждения (рисунок 4) состоит из ёмкости объёмом 500 мл, электрода, в случае катодного электроосаждения анодом является специальная пластина из нержавеющей стали, вольтамперметра и источника питания. Процесс перемешивания и термостатирования осуществляется с помощью магнитной мешалки и подогрева. Система перемешивания должна поддерживать стабильность ЛКМ, в ванне не должно быть застойных зон. Так же в систему входит установка для получения обессоленной воды и секция для промывки изделий, печь термоотверждения.

Катодами служили стандартные пластинки из стали 08КП, предварительно обезжиренные в соответствии с ГОСТ 9.402-2004. Процесс перемешивания и термостатирования при значении рН = 5-8 осуществлялся с помощью магнитной мешалки с подогревом, в режиме постоянного напряжения

U=100–250 В и температуре 30-35 °С. Термоотверждение проводили 180-210 °С.в течение 20 минут.

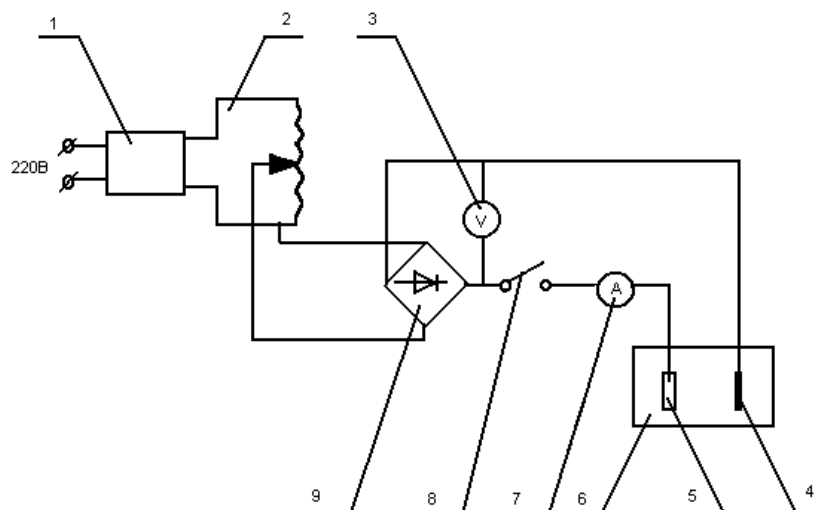


Рисунок 4 – Установка электроосаждения

1 – источник; 2 – выпрямитель; 3 – вольтметр; 4 – катод; 5 – анод; 6 – установка; 7 – амперметр; 8 – тумблер; 9 - диодный мост.

В работе в качестве подложки для получения покрытий была использована сталь марки 08КП (ГОСТ 1050-88).

## 2.2 Методики для исследовательской работы

Для определения физико-механических свойств использовали методы ГОСТ для ЛКП: определение толщины покрытий по ГОСТ 31993-2013 / ISO 2808, определение адгезии покрытий методом решетчатых надрезов по ГОСТ 31149-2014 / ISO2409, определение прочности покрытий при ударе по ГОСТ Р 53007-2008 / ISO 6272, определение твердости покрытий по ГОСТ Р 54586-2011/ ISO 15184, испытание на стойкость к статическому воздействию жидкостей методом погружения по ГОСТ 9.403-80.

Определение содержания нелетучих веществ в соответствии с ГОСТ Р 52487-2005 «Материалы лакокрасочные. Определение массовой доли нелетучих веществ».

Элементный состав покрытий определяли методом энергодисперсионного рентгеновского анализа на приборе “Quanta 650” с модулем EDAX [55].<sup>2</sup>

### **2.2.1 Определение удельной электропроводности**

Удельная электропроводность – величина, показывающая способность лакокрасочного материала проводить электрический ток, определяющаяся наличием свободных зарядов (ионов) и их подвижностью. Удельная электропроводность зависит от типа пленкообразующего вещества при одинаковой концентрации раствора, величине рН и температуре.

Измерение удельной электропроводности проводится прибором, называемым кондуктометром электродным лабораторным или портативным, согласно инструкции на него. Диапазон измерений от 0 до 2000 мкСм/см [118].

Два электрода известной площади погружают в водную дисперсию и прибором измеряют ее сопротивление при прохождении переменного тока.

### **2.2.2 Определение рН среды водных растворов**

рН-метром, лабораторным или портативным, снабженным цифровым или аналоговым индикатором значений рН с точностью до 0,01 производится измерение рН среды водных растворов, также измерение проводится с помощью ручки компенсации температуры образца и ручкой калибровки.

В раствор образца погружают электрод сравнения и измерительный электрод. Измеряют разность потенциалов между ними, она пропорциональна концентрации ионов водорода в растворе и, следовательно, рН его среды. Измерения производятся по инструкции на прибор [119].

---

<sup>2</sup> Лвин Ко Ко, Романова О.А., Квасников М.Ю., Силаева А.А., Павлов А.В. Наноструктурированные лакокрасочные металлополимерные покрытия // Российские нанотехнологии. — 2018. — Т.13, № 1,2. — С. 65–70.

### 2.2.3 Определение оптимального напряжения электроосаждения

Напряжение нанесения, обеспечивающее получение покрытий оптимальной толщины и хорошего качества, устанавливается экспериментально.

Окраску образцов при различном напряжении проводили на лабораторной установке, начиная с нижнего предела с интервалом в 20 В до напряжения переосаждения. После окраски образцы промывали проточной и дистиллированной водой, высушивали. Следующая стадия - оценка внешнего вида покрытий и измерение толщины с помощью микрометра. Напряжение, при котором формируется ровная, гладкая, без кратеров и пузырей пленка толщиной 15–20 мкм, принимается за оптимальное. Чаще оно выбирается ниже напряжения переосаждения на 20 В.

### 2.2.4 Экстракция растворителем (гель-фракция) в аппарате Сокслета

Установка для проведения экстракции (рисунок 5) состоит из круглодонной колбы на 500 мл, экстрактора Сокслета и обратного холодильника.

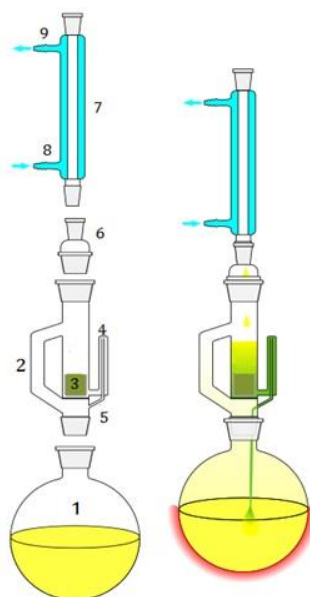


Рисунок 5 – Установка для проведения экстракции

1 - колба для кипячения экстрагента; 2 - трубка для паров растворителя; 3 - материал для экстракции; 4 – сифон; 5 - слив сифона; 6 - шлифовой переходник; 7 - обратный холодильник; 8, 9 - патрубki для холодной воды

Экстрактор Сокслета устанавливается на круглодонную колбу, в которой находится ацетон, и снабжается обратным холодильником. В центре аппарата находится резервуар, в который помещаются пластинки с неотвержденным покрытием, завернутые в фильтровальную бумагу.

Растворитель нагревают до температуры кипения, он испаряется и, проходя по боковому отводу, попадает на обратный холодильник, где конденсируется и стекает в резервуар. Пока он заполняется растворителем, происходит экстракция олигомерной части в этот растворитель. Как только уровень жидкости в резервуаре достигает верхнего уровня сифона, он опустошается: раствор вещества сливается в исходную колбу и цикл повторяется снова.

Таким образом, прибор позволяет производить многократную экстракцию за счёт повторного использования относительно небольшого объёма растворителя, при этом экстрагируемое вещество накапливается в основной колбе [120,121].

### **2.2.5 Определение условного эквивалента осаждения**

Выход по току (эквивалент осаждения) – это величина, показывающая, сколько ЛКМ осаждается на электроде при протекании единицы количества электричества или, наоборот, какое количество электричества необходимо для образования единицы веса электроосажденной пленки. Эквивалент осаждения выражается в мг/Кулон или Кулон/мг. Эквивалент осаждения обычно определяют при окраске образцов в режиме постоянной плотности тока при условии, что в конце процесса напряжение не превышает оптимальных

значений, установленных ранее. Расчет выхода по току (ВТ) проводится по формуле (13):

$$BT = \frac{P}{Q * T} , \quad (13)$$

где: Q - ток осаждения, А; T - время осаждения,с;

P - масса образовавшегося осадка,мг.

## **2.3 Характеристика термоаналитических методов исследования**

### **2.3.1 Дифференциальная сканирующая калориметрия**

Термический анализ (калориметрия) – метод исследования физико-химических процессов, основанный на регистрации тепловых эффектов, сопровождающих превращения веществ в условиях программирования температуры. Калориметрия входит в группу физических и физико-химических методов термического анализа, используемых для измерения в исследуемых веществах энергетических (энтальпийных) параметров. Она основана на измерении температуры самопроизвольных или компенсирующих тепловых потоков. Этот метод позволяет фиксировать так называемые кривые нагревания (или охлаждения) исследуемого образца, т.е. изменение температуры последнего во времени. В случае какого-либо фазового превращения первого рода в веществе (или смеси веществ) происходит выделение или поглощение теплоты и на кривой (термограмме) появляются площадка или изломы [122,123].

В основе всех дифференциальных термических методов лежит схема, предложенная Н.С. Курнаковым еще в 1903 году, которая впоследствии получила название пирометра Курнакова (рисунок 6). Для измерения разности температур между образцом и эталоном используют дифференциальную термопару, состоящую из двух простых термопар, включенных последовательно путем соединения [123].

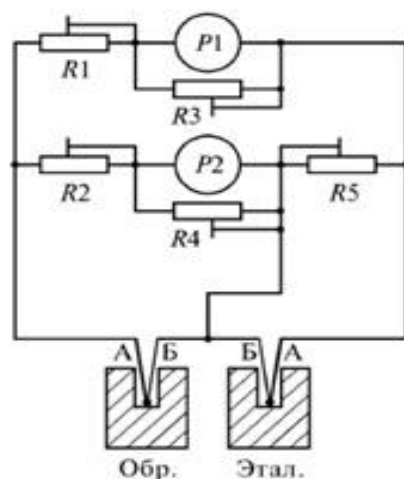


Рисунок 6 - Принципиальная электрическая схема  
пирометра Н.С. Курнакова

Схема измерения основана на том, что при нагревании (или охлаждении) эталона и образца с заданными скоростями в них поддерживается одинаковая температура. Это осуществляется за счет того, что в устройствах такого типа измеряемый образец и эталон нагреваются с помощью различных нагревателей. Измеряемой величиной в этом случае является тепловой поток, выравнивающий температуры эталона и измеряемого образца. Эта величина пропорциональна изменению внутренней энергии (энтальпии) образца.

Таким образом экспериментальные кривые ДСК представляют собой зависимость теплового потока (мДж/с, мВт) или удельную теплоемкость  $C_0$ (Дж/г·К) от температуры (или в изотермическом режиме — времени). На рисунке 4 приведена схема такого калориметра.

Для определения температуры и энтальпии плавления исследуемых веществ в калориметрии используют эталоны, в качестве которых применяют специальные вещества (н-пентан, ртуть, воду, индий, олово, цинк, бензойную кислоту и др.) с известными значениями энтальпии и температуры плавления.

***Определение температуры и энтальпии перехода в полимерах методами калориметрии***

Кристаллизация гибкоцепных полимеров из растворов или расплавов приводит, как правило, к образованию пластинчатых кристаллов (ламелей), толщина которых (10-100 нм) на порядок меньше их поперечных размеров и определяется целым рядом условий кристаллизации и, в первую очередь, термической предысторией. Процесс кристаллизации в полимерах всегда идет не до конца, в результате чего помимо кристаллических областей или кристаллитов сохраняется некоторая доля неупорядоченного материала (аморфная фаза).

Калориметрия позволяет достаточно уверенно количественно изучать как процессы кристаллизации, так и особенности термодинамики плавления частично-кристаллических полимеров.

Методом ДСК можно определять такие параметры, как:

- истинные и равновесные температуры плавления полимерных кристаллов,
- истинные интервалы плавления и на этой основе параметр внутрицепной кооперативности плавления,
- энтальпии плавления полимерных кристаллов и их степени кристалличности,
- энтропии плавления,
- термодинамические характеристики поверхности ламелей,
- температуру стеклования и интервал процесса стеклования,
- энергии активации кинетических процессов,
- температуру кристаллизации,
- параметры уравнения Колмогорова–Авраами [124].

### **2.3.2 Термомеханический анализ**

Термомеханические свойства полимеров характеризуют их механическое поведение в различных термических условиях.



Среди различных механических свойств полимеров деформируемость является их важнейшей характеристикой, по которой в широком температурном интервале можно оценивать основные технологические и эксплуатационные свойства, в том числе деформационную теплостойкость, которая, по сути, характеризует способность полимера противостоять действию внешних усилий в определенных температурных условиях.

Деформационная теплостойкость – температура, при которой деформация образца, находящегося под определенной нагрузкой и нагреваемого с определенной скоростью превышает предусмотренную стандартом предельно допустимую величину.

Термомеханический анализ – метод анализа, при котором испытуемый образец подвергается действию знакопостоянной механической нагрузки и определенной температурной программы, при этом регистрируется деформация образца как функция температуры и/или времени.

В настоящее время созданы и широко используются приборы, позволяющие проводить ТМА не только в режиме знакопостоянной нагрузки, но и при других режимах нагружения.

### ***Области применения ТМА***

Метод ТМА широко применяется для исследования полимерных материалов и изделий. Среди областей применения данного метода можно выделить:

- установление фазового состояния полимера;
- выявление процессов и определение температур перехода полимера из одного физического или фазового состояния в другое;
- установление способности полимера к структурированию и изучение процесса его отверждения;
- оценка температурной области работоспособности полимера;
- определение деформационной теплостойкости;

- определение коэффициента линейного термического расширения и его зависимости от температуры;
- изучение ползучести полимеров при различных режимах нагружения;
- получение данных о межмолекулярных взаимодействиях в полимере;
- сравнительная оценка молекулярной массы полимергомологов;
- оценка полидисперсности полимера;
- сравнительная оценка гибкости макромолекул;
- исследование совместимости и процесса фазового разделения;
- изучение анизотропии свойств полимеров и композитов;
- выявление и изучение различных реакций в полимерных композициях;
- оценка влияния пластификаторов, наполнителей и других добавок, вводимых в полимерные материалы;
- оптимизация режимов формования изделий из расплава и из заготовок (при пневмо- и вакуумформовании).

Столь обширные области применения ТМА делают его незаменимым при оценке качества полимерного сырья, готовых изделий, в процессе получения и исследования новых материалов.

### ***Приборы для ТМА***

Первые приборы для термического анализа были сконструированы в двадцатые годы прошлого столетия. В это время Н. С. Курнаковым было впервые предложено использовать термический анализ как метод исследования фазового состава образцов. Советские и российские ученые много сделали для развития этого метода применительно к исследованиям полимеров. Были созданы динамометрические весы Каргина-Соголовой, прибор Александрова-Гаева для исследования полимеров частотно-температурным методом, деформометр Малинского-Слонимского, измерявший деформацию растяжения, прибор Канавца и ряд других.

За рубежом для получения термомеханических кривых (ТМК) использовали как специально разработанные для этих целей приборы, так и приспособленные для этих целей пенетрометры и консисометры, в частности, консисометр Хепплера. На рисунке 7 представлена блок-схема полуавтоматической установки для снятия ТМК с использованием модифицированного консисометра Хепплера.

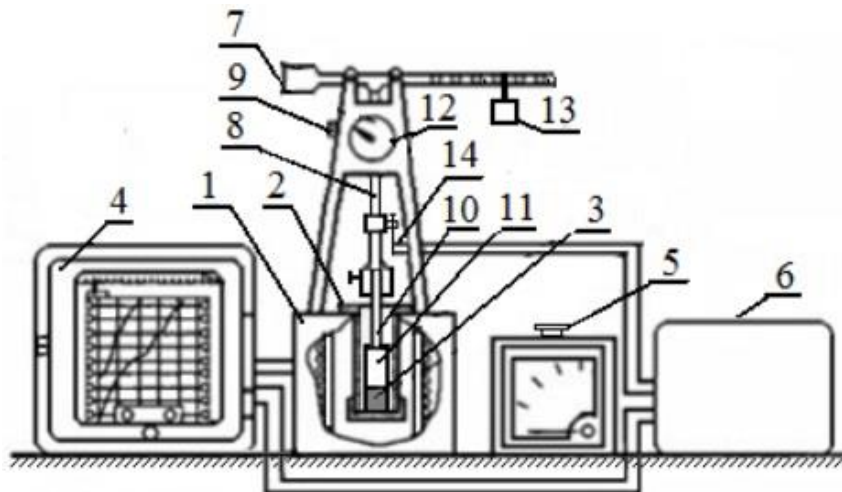


Рисунок 7 - Схема установки для проведения ТМА с использованием консисометра Хепплера

Установка, как правило, состоит из модифицированного консисометра Хепплера 1, представляющего собой термостат со стаканом 2, в который помещается образец 3, электронного потенциометра 4, лабораторного трансформатора 5 и тензостанции 6.

#### ***Подготовка образцов для исследования***

Получение надежных и воспроизводимых результатов ТМА требует тщательной подготовки образцов для исследования.

Согласно ГОСТ 32618.1-2014, термомеханическому анализу могут быть подвергнуты термопластичные и термореактивные пластмассы, в том числе наполненные, в виде образцов, изготовленных методом литья под давлением или прессования, вырезанных из листа или готового изделия таким образом, чтобы любой нагрев при механической обработке не изменял их структуру. При

всех видах механической обработки следует остерегаться сильного разогрева образца, в результате которого может произойти деформация или начаться необратимые химические процессы в полимере. Значительной осторожности требует также работа с хрупкими образцами – во избежание их растрескивания.

Если образец вырезан из готового изделия, в протоколе необходимо указать метод изготовления и ориентацию образца, а также тип изделия. В случае ориентированных образцов необходимо отбирать образцы, отражающие направление ориентации. Если неизвестно, является ли образец изотропным, то рекомендуется снять по крайней мере две кривые для образцов, взятых из различных его участков и имеющих различную ориентацию. Совпадение этих кривых может служить критерием изотропности материала.

Анализ порошкообразных материалов методом ТМА затруднен, поскольку требует предварительного получения таблеток методом прессования. Для снятия внутренних напряжений перед проведением анализа, как правило, требуется отжиг. Эти процедуры могут сопровождаться протеканием химических процессов в полимерном материале. Помимо этого в таблетке могут остаться воздушные пузыри (при прессовании) или образоваться газы (в процессе выделения летучих). В результате ТМК такого образца будет искажена.

Толщина образца, согласно ГОСТ 32618.1-2014, должна быть не менее 1 мм, хотя современные термоанализаторы позволяют исследовать образцы меньшей толщины.

При проведении ТМА в консистометре Хепплера в режиме пенетрации используют образец в виде цилиндра диаметром  $d$  и высотой  $h = (1-1,5)d$  (как правило, 10 мм). Площадь верхней поверхности образца, соприкасающейся с индентором, должна быть не менее площади поперечного сечения измерительного зонда в месте контакта с образцом.

При изготовлении образца и его подготовке к анализу необходимо, чтобы его нижняя и верхняя поверхности были параллельными и гладкими. Перед проведением испытания следует убедиться в том, что образец однороден, в нем отсутствуют поверхностные и внутренние дефекты (посторонние включения, пузырьки, отверстия или царапины). Помимо дефектов возможны и другие источники ошибок, связанные с подготовкой образцов для проведения ТМА (рисунок 8).

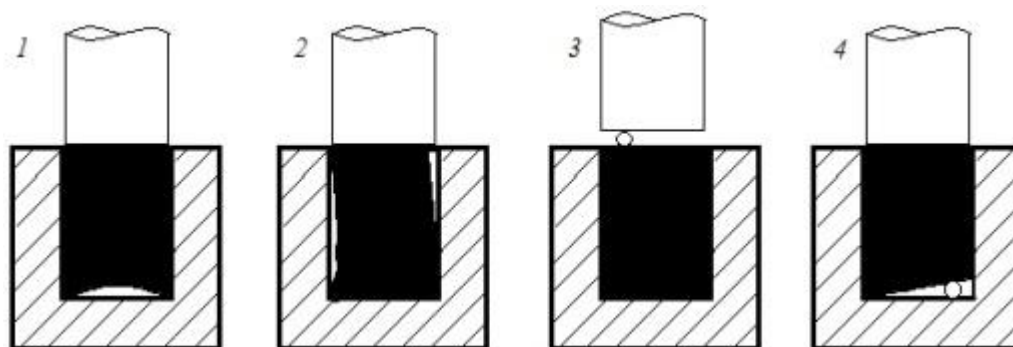


Рисунок 8 – Характерные дефекты формы образца и погрешности его расположения в стакане прибора:

- 1 и 2 – неплотное прилегание к дну и стенкам стакана;
- 3 и 4 – посторонние частицы над и под образцом

Качество подготовки образца и его установки в стакане прибора – залог получения достоверных и воспроизводимых результатов ТМА.

#### ***Условия проведения испытаний***

При снятии ТМК необходимо соблюдение ряда условий:

- **Неизменность химического и физического строения полимера**  
Путем тщательной подготовки образцов (предварительным термостатированием) необходимо обеспечить стабильность физической структуры аморфных и частично кристаллизующихся полимеров, а также исключить возможность доотверждения реактопластов в процессе испытаний.
- **Неизменность состава и морфологии композита**

При снятии ТМК не должно происходить выпотевания из образца пластификаторов и добавок или их разложения; не должно изменяться относительное положение частиц наполнителя.

- Завершенность релаксационных процессов в полимере

В процессе снятия ТМК полимерный материал должен находиться в равновесном состоянии. Этого можно достичь, если деформация развивается медленно. По этой причине скорость подъема температуры при проведении ТМА не должна превышать 2 °С/мин.

- Постоянство вида и значения напряжения по всему объему образца

Образец должен испытывать только один вид напряжения, значение которого должно быть постоянным согласно требованиям ГОСТ 32618.1-2014.

Для оценки термомеханических свойств полимеров и изделий из пластмасс широко используется снятие ТМК в режиме сжатия.

- Выбор оптимальной нагрузки

При регистрации ТМК целесообразно применять такие нагрузки, которые позволят в наибольшей мере выявить особенности термомеханических свойств полимера. В отдельных случаях может оказаться желательным провести два или несколько опытов с различными грузами.

Если подъем на ТМК оказывается пологим, следует выбрать другой груз для получения более четко выраженной зависимости. Так при слабо выраженной высокоэластической деформации для определения  $T_c$  следует пользоваться большими грузами. И наоборот, для определения  $T_T$  большой груз может оказаться нежелательным. Это связано с тем, что увеличение нагрузки на образец может сместить  $T_T$  в область более низких температур вследствие интенсификации процессов деструкции, а также развития вынужденно-эластической деформации в образце. Это может привести к завершению пенетрации прежде, чем начнутся указанные процессы.

При исследовании серии полимергомологов или сополимеров следует использовать одинаковую нагрузку для всех образцов, что позволит проводить сравнение ТМК.

- Выбор скорости нагревания

На протяжении всего эксперимента скорость должна быть постоянной, если не поставлена задача провести эксперимент по особому температурно-временному режиму.

На выбор скорости нагревания оказывает влияние кинетика процессов, происходящих в образце в ходе эксперимента. Быстрое нагревание используется тогда, когда желательно избежать глубоких химических превращений в образце в процессе анализа. Если исследуются релаксационные явления или медленные химические превращения, выбирают невысокую скорость нагрева 1–2 °С/мин.

Температура  $T$  при этом изменяется по линейному закону:

$$T = T_0 + at \quad (14)$$

где  $T_0$  – температура, с которой начинают эксперимент, °С;  $a$  – скорость роста температуры, °С/мин;  $t$  – время, мин.

- Температурный интервал проведения эксперимента

ТМА, как правило, проводят во всем температурном интервале существования полимерного материала, если задачей исследования не является выявление особенностей поведения материала в какой-то определенной области температур.

Нагревание начинают от температур, при которых полимер находится в твердом (стеклообразном или кристаллическом) состоянии. Для многих полимеров – это комнатная температура.

Полимеры, находящиеся при комнатной температуре в высокоэластическом состоянии, необходимо перед проведением эксперимента охладить до температуры, более низкой, чем  $T_c$ . В противном случае переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние не будет отражен на ТМК.

Охлаждение образца производится жидком азотом непосредственно в термической камере прибора. Важно, чтобы все детали прибора были сухими во избежание примерзания к образцу или друг к другу. Необходимо поддерживать постоянную скорость охлаждения. Это особенно важно для полимеров, при охлаждении которых происходит кристаллизация. Если нужно исключить возможность кристаллизации, то образец быстро охлаждают в жидком азоте и уже затем вводят в термический блок, предварительно охлажденный до температуры ниже  $T_c$ . После выравнивания температур образца и термического блока начинают регистрацию ТМК.

ТМА завершают:

1. при переходе образца в вязкотекучее состояние;
2. при прекращении пенетрации и образовании горизонтальной площадки на ТМК.

Это возможно при исследовании сшивающихся полимеров или образовании неплавких продуктов в процессе термического разложения полимерного образца [136].

### **2.3.3. Определение степени сшивки трехмерных полимеров**

Степень набухания может быть определена весовым или объемным методом. Весовой метод заключается во взвешивании образца до и после набухания и в вычислении степени набухания  $\alpha$  по формуле (15)

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (15)$$

где  $m_0$  – навеска исходного полимера, г

$m$  – навеска набухшего полимера, г

Объемный метод определения степени набухания основан на измерении объема полимера до и после набухания, вычисляется по формуле (16)



$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \quad (16)$$

где  $V_0$ - объем исходного полимера, л

$V$ - объем набухшего полимера, л

Степень набухания можно определить только у ограниченно набухающих полимеров, так как при неограниченном набухании сам полимер начинает растворяться, и масса образца уменьшается. Степень набухания изменяется во времени.

Если определять степень набухания через какой-то более короткий промежуток времени, может наблюдаться обратная картина: степень набухания первого образца окажется больше, чем второго. Для оценки способности полимера к набуханию следует пользоваться величиной максимальной степени набухания  $\alpha_{\max}$ . Полимеры могут поглощать низкомолекулярные вещества не только из жидкой фазы, но и из газовой; если полимер набухает в данной жидкости, то он набухает и в ее парах. Скорость набухания в парах значительно меньше, но величина максимальной, или, равновесной, степени набухания не изменяется.

Флори и Ренер провели теоретическое рассмотрение процесса набухания полимера сетчатого строения. Набухание такого полимера происходит до тех пор, пока осмотическая сила растворителя, проникающего в фазу полимера, не уравновесится упругой силой полимерной сетки. Поглощение растворителя набухающим полимером сопровождается увеличением энтропии растворителя за счет смещения его с полимером и уменьшением энтропии полимера из-за распрямления его цепей. Для изменения химического потенциала растворителя при набухании полимера сетчатого строения было получено выражение.

$$\Delta\mu_1 = RT \left[ \ln(1 - V_2) + V_2 + \Psi V_2^2 + \frac{\rho_{п.п} V_1}{M_c} \left( V_2^{\frac{1}{2}} - \frac{V_2}{F} \right) \right] \quad (17)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль×К)

$T$  – температура, К

$V_2$ – объемная доля полимера в набухшем образце

$\Psi$ - константа Хаггинса

$\rho_{п.п.}$ – плотность полимерного покрытия, г/см<sup>3</sup>

$V_1$ - молекулярный объем растворителя, см<sup>3</sup>/моль

$M_c$  - средняя молекулярная масса отрезка цепи между узлами сшивки полимерной сетки покрытий, г/моль

$F$ - функция узла сшивки

Учитывая, что в равновесии  $\Delta\mu_1=0$ , и зная параметр взаимодействия  $\Psi$ , можно определить  $M_c$ .

$$M_c = - \frac{\rho_{п.п.} V_1 (\sqrt[3]{V_2} - 2V_2/F)}{\Psi V_2^2 + V_2 + \ln(1 - V_2)} \quad (18)$$

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1 Приготовление рабочих композиций для исследования

Для изучения свойств покрытий, полученных на основе кадмий-полимерных композиций и влияния кадмия на структуру ЛКП, были приготовлены составы с различным содержанием ионов кадмия. Для этого использовался раствор эмульсии плёнкообразующего с сухим остатком 15 % добавляли различные количества раствора ацетата кадмия с концентрацией 15,8 % в объёмах 10, 20, 30, 40, 45, 50 и 60 мл. Общий объём раствора эмульсии при этом составлял 500 мл. Состав полученных композиций для экспериментов представлен в Таблице 2.<sup>3</sup>

Таблица 2 – Состав и свойства изучаемых композиций

№ ванны	Объём раствора эмульсии, мл	Объём 15,8% раствора ацетата кадмия, мл	Соотношение ацетат кадмия /связующее	Конц. Cd <sup>2+</sup> , г/л	Свойства полученной эмульсии	
					Удельная электропроводность $\kappa$ , мкСм/см	Значение pH
1	500	0	0	0	1997	1
2	500	10	1/46,9	1,51	2790	2
3	500	20	1/23,5	2,97	3450	3
4	500	30	1/15,7	4,33	3930	4
5	500	40	1/11,7	5,7	4050	5
6	500	45	1/10,4	6,33	4170	6
7	500	50	1/9,4	7,01	4230	7
8	500	60	1/4,5	8,23	4370	8

Ниже на рисунке 8 представлена зависимость удельной электропроводности от объёма вводимой добавки.<sup>3</sup>

<sup>3</sup> Лвин К.К., Квасников М.Ю., Пелясова Д.А. Лакокрасочные кадмий-полимерные покрытия, получаемые методом катодного электроосаждения // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2017. — №. 12. — С. 38–42.

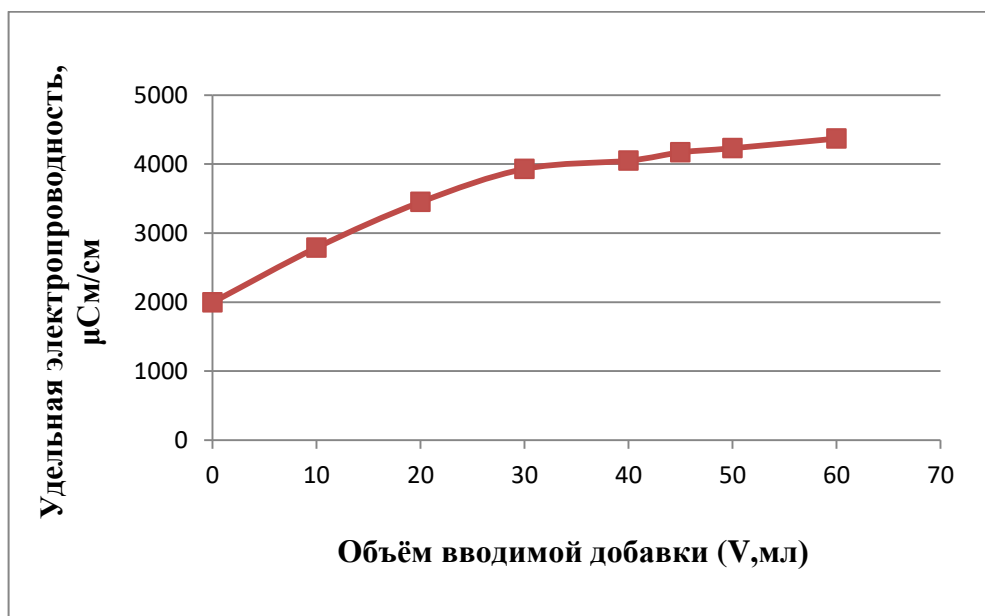


Рисунок 9 – Зависимость удельной электропроводности от объёма вводимой модифицирующей добавки

Видно, что удельная электропроводность увеличивается, как и следовало ожидать, так как электропроводность - это величина, обратная удельному сопротивлению и прямо пропорционально зависит от концентрации ионов в единице объема [125].<sup>3</sup>

### 3.2 Выбор оптимального напряжения

На первоначальном этапе работы необходимо было определить оптимальные параметры электроосаждения композиций. Для этого было необходимо определить оптимальное напряжение при нанесении покрытий методом катодного электроосаждения. Для этой цели из каждой композиции было окрашено не менее 5 пластинок в потенциостатическом режиме в течение 120 с при температуре ванны 34 °С. Отверждение производилось в сушильном шкафу при 180 °С в течение 20 мин. Напряжение изменялось в диапазоне от 100 до 240 вольт. Полученные результаты, представлены на рис. 10.<sup>3</sup>

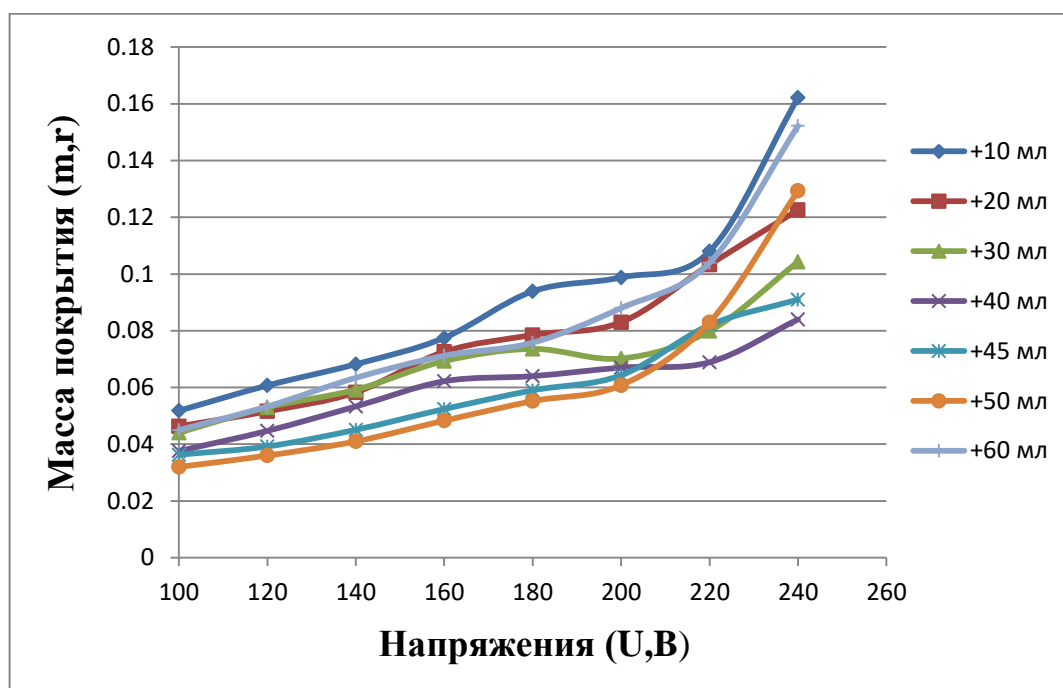


Рисунок 10 – Выбор оптимального напряжения электроосаждения

Полученная выше зависимость показывает, что диапазон напряжений 180–200 В является оптимальным интервалом напряжений в процессе электроосаждения модифицированных кадмием композиций. Покрытия, полученные с использованием этого режима, обладают оптимальной толщиной и удовлетворительным качеством, то есть имеют гладкую и ровную поверхность без кратеров и прочих дефектов. Следует также отметить, что напряжение переосаждения выше оптимальных значений на 20–40 В, что также согласуется с методом выбора оптимального напряжения для электроосаждения, описанным в литературе. В дальнейшем все физико-химические испытания покрытий проводились на образцах, полученных в режиме оптимального напряжения.

Полученные покрытия с добавкой более +50 мл 15,8 % ацетата кадмия имели очевидные дефекты поверхности – кратеры, шагрень, риски, наличие которых не позволяют отнести покрытия к третьему классу декоративности, обуславливающей метод электроосаждения. На рисунке 11 приведены фотографии покрытий полученные при различных концентрациях ацетата

кадмия в полимерном пленкообразователе. Видно, что при увеличении количества ацетата кадмия выше 50 мл качество покрытия уменьшается.

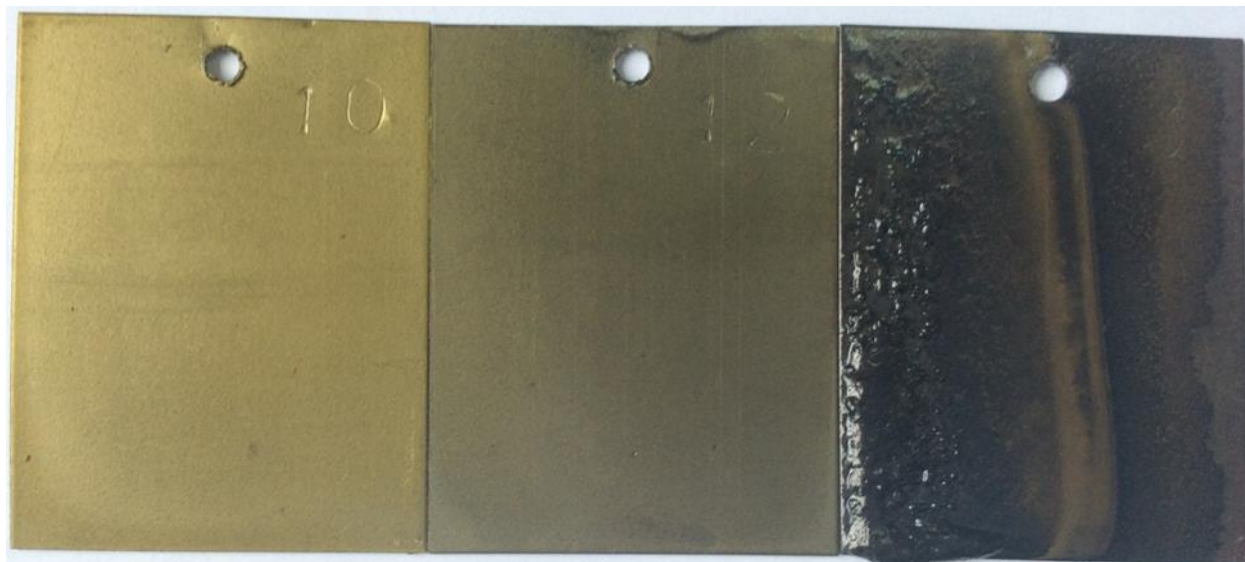


Рисунок 11 – Качество покрытий, получаемых при увеличении концентрации ацетата кадмия при оптимальном напряжении

Одной из важных характеристик покрытий является его толщина, изменение которой от количества добавки ацетата кадмия представлено на рис. 12.<sup>3</sup>



Рисунок 12 – Зависимость толщины покрытия от объёма добавки ацетата кадмия при оптимальных напряжениях 180 В и 200 В

Из рис. 12 видно, что толщина покрытия быстро уменьшается, а потом устанавливается в небольшом интервале, то есть практически не меняется. Однако при предельной концентрации кадмия в композиции средняя величина толщины достигает практически исходного значения. Уменьшение толщины покрытия может быть связано как с изменением механизма электроосаждения - дополнительным расходом электричества на восстановление ионов металла, так и с увеличением плотности электроосажденного осадка в результате уменьшения его электросопротивления.

### 3.3 Определение оптимального времени нанесения покрытий

Было определено оптимальное время нанесения покрытий путем анализа толщины покрытий, получаемых при различных временах нанесения. Для эксперимента были выбраны определенные ранее оптимальные напряжения для проведения процесса электроосаждения – 180 В и 200 В, а также оптимальный объем добавленного электролита для получения металл-полимерных покрытий – 45 мл (6,33 г/л  $Cd^{2+}$ ). Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Масса полимерных и металл-полимерных покрытий в зависимости от различного времени нанесения и напряжении 180 В и 200 В.

Время нанесения $\tau$ , сек	Напряжение 180 В		Напряжение 200 В	
	$m_{пк}$ на основе чистого лака, г	$m_{пк}$ на основе + 45 мл $Cd(CH_3COO)_2$ , г	$m_{пк}$ на основе чистого лака, г	$m_{пк}$ на основе + 45 мл $Cd(CH_3COO)_2$ , г
10	0,0417	0,0259	0,0491	0,0312
30	0,0605	0,0359	0,0911	0,0446
45	0,0776	0,0394	0,0948	0,0478
60	0,0939	0,0455	0,1013	0,0531
90	0,1048	0,0475	0,1073	0,0545
120	0,1141	0,0494	0,1171	0,0552
180	0,1152	0,0512	0,1185	0,0573

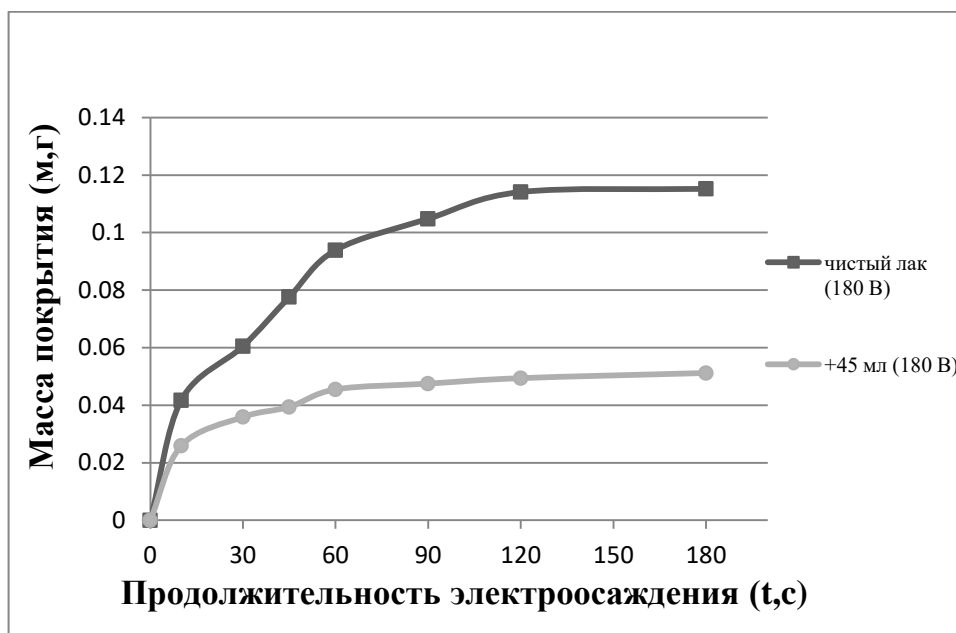


Рисунок 13 – Зависимость привеса полимерного и металл-полимерного покрытий при постоянном напряжении 180 В от времени электроосаждения

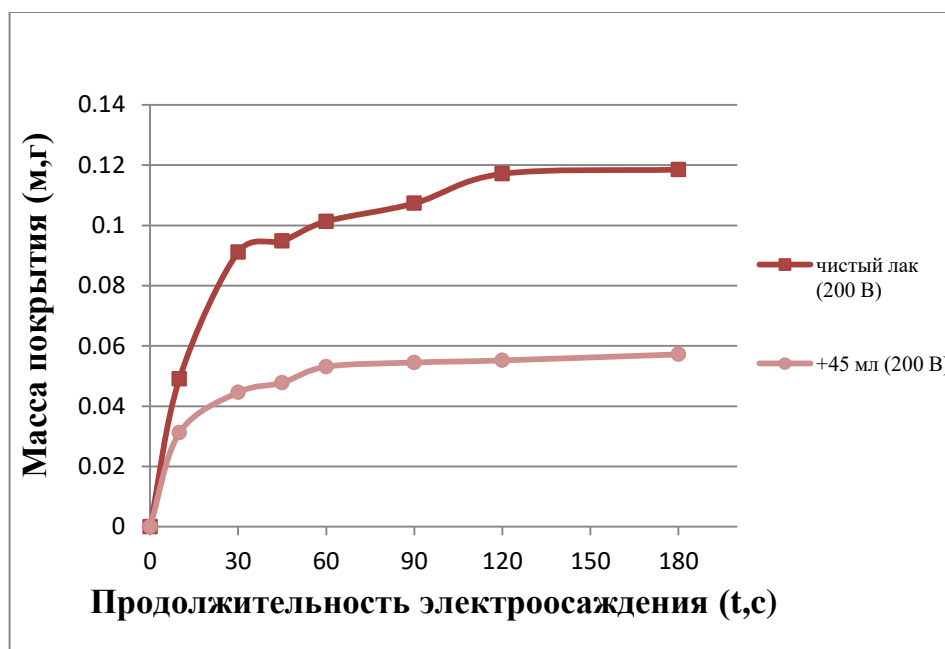


Рисунок 14 – Зависимость привеса полимерного и металл-полимерного покрытий при постоянном напряжении 200 В от времени электроосаждения

Из рисунков видно, что добавка ацетата кадмия снижает массу получаемых покрытий, причем стоит отметить, что покрытия с добавкой, в



отличие от покрытий, получаемых из полиэлектrolита (чистый лак), набирают массу в первые 15-20 секунд, после чего она остается практически неизменной.

Такое поведение ЛКМ может быть связано со структурно-механическими особенностями электроосажденного осадка, который в данных условиях формирует наиболее плотную и упорядоченную трёхмерную структуру, тем самым изолируя поверхностный слой металла, препятствуя дальнейшему проведению процесса электроосаждения.

Для проведения дальнейших испытаний были выбраны пластины с оптимальным временем нанесения 120 с.<sup>4</sup>

### 3.4 Определение физико-механических свойств полученных покрытий

Для изучения физико-механических свойств из каждой опытной партии были взяты образцы, полученные при оптимальных значениях напряжения и времени электроосаждения. Все испытания проводились в соответствии с методиками ГОСТ для лакокрасочных материалов.

В таблице 4 представлены сравнительные результаты измерений для полимерного и металл-полимерного покрытий. Следует отметить различие свойств полимерного покрытия и кадмий-полимерного.<sup>5</sup>

Таблица 4 – Сравнение свойств полимерного и кадмий-полимерного покрытий

Свойства	Полимерное покрытие	Кадмий-полимерное покрытие
Толщина, мкм ГОСТ 31993-2013	23-25	9-10
Адгезия, балл ГОСТ 31149-2014	0	0
Прочность на изгиб, мм (ГОСТ 6806, ISO 1519)	1	1

<sup>4</sup> Лвин Ко Ко, Пелясова Д.А., Квасников М.Ю. Определение физико-механических свойств кадмий-полимерных покрытий, нанесенных методом катодного электроосаждения // Успехи в химии и химической технологии. — 2018. — Т. XXXII, № 6. — С.77–79.

Прочность при ударе, см ГОСТ Р 53007-2008	70	100
Твердость по карандашу ГОСТ 54586-2011	3Н	8Н
Внешний вид образцов		

Представленные результаты говорят о положительном влиянии добавки ацетата кадмия. Видно, что при уменьшении толщины покрытия увеличиваются прочность при ударе, твердость по карандашу, при этом эластичность покрытий, характеризующаяся прочностью при изгибе, сохраняется.

Дополнительно, для подтверждения полученных результатов по твердости, были проведены сравнительные испытания микротвердости для полимерного и кадмий-полимерного покрытий по методу вдавливания алмазного наконечника (табл. 5):

Данные представленные в таблице 5, подтверждают, что кадмий-полимерное покрытие обладает более высокой твердостью по сравнению с полимерным.

Таблица 5 – Микротвердость кадмий-полимерных и полимерных покрытий

Вид покрытия	Микротвёрдость, HV
Полимерное	25
Кадмиевое	117
кадмий-полимерное (180 В)	79
кадмий-полимерное (200 В)	82

Были проведены исследования ионного состава воды, в которой длительный срок выдерживались кадмий-полимерные покрытия, которые показали отсутствие в воде ионов кадмия. Данный факт показывает безопасность использования кадмий полимерных покрытий на изделиях.

### 3.5 Определение защитных свойств покрытий

Метод, выбранный для исследования коррозионных свойств, заключается в определении декоративных и защитных свойств покрытий после воздействия 3 % раствора соли NaCl в течение определенного времени.

Края пластины на расстоянии 3-5 мм дополнительно были защищены коррозионностойким материалом – парафином, устойчивым к воздействию жидкости. Перед испытаниями покрытия выдерживались в течение семи дней.

На рис. 15 представлена фотография пластины с полимерным покрытием после коррозионных испытаний. Она находилась в 3%-ном рабочем растворе NaCl в течение 2920 часов (4 месяца).<sup>5</sup>



**Cd-полимерное      Полимерное**

Рисунок 15 – Внешний вид покрытий после 2920 часов (4 месяца) испытаний на коррозионную стойкость в дистиллированной воде

На рис. 16 представлен образец, находившийся в 3%-ном рабочем растворе NaCl в течение 1656 часов (69 дней).



**Cd-полимерное      Полимерное**

Рисунок 16 – Внешний вид покрытий после 1656 часов (69 дней) испытаний на коррозионную стойкость в 3%-ном растворе NaCl

Из представленных рисунков видно, что наилучшие антикоррозионные свойства проявил образец с кадмий-полимерным покрытием, в сравнении образцом с полимерным покрытием [126].<sup>5</sup>

### **3.6 Расчет эквивалента осаждения**

Эквивалент осаждения - это количество вещества, выделившееся на электроде и отнесённое к величине заряда, пропущенного через композицию с электролитом. Определение эквивалента осаждения проводили в режиме постоянного тока на лабораторной установке. Результаты измерений представлены в таблице 6. Расчётная плотность тока в процессе составляла 1 А/дм<sup>2</sup>. Процесс проводился до момента достижения значения напряжения в 180 В, которое принято оптимальным.

Таблица 6 – Расчет эквивалента осаждения

Состав композиции	ВТ, мг/Кл
Полиэлектролит	12,4
Cd-полимерное покрытие	1,3
Раствор Ацетата Cd	0,195

Результаты определения эквивалента осаждения показывают, что осаждение кадмий-полимерных композиций занимает промежуточное положение между осаждением полимерной композиции и гальваническим нанесением кадмия. Также известно, что наряду с основными электродными процессами окисления и восстановления практически всегда протекают побочные процессы, на которые также тратится электрический заряд, среди них взаимодействие с электролитом образовавшихся при электролизе веществ, выделение наряду с металлом на катоде водорода и так далее.

### 3.7 Анализ элементного состава полученных покрытий

Для выяснения содержания кадмия в покрытии был проведён энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ образцов с нанесенным и впоследствии отвержденным кадмий-полимерным покрытием.

На Рисунке 17 приведен образец полученного спектра.

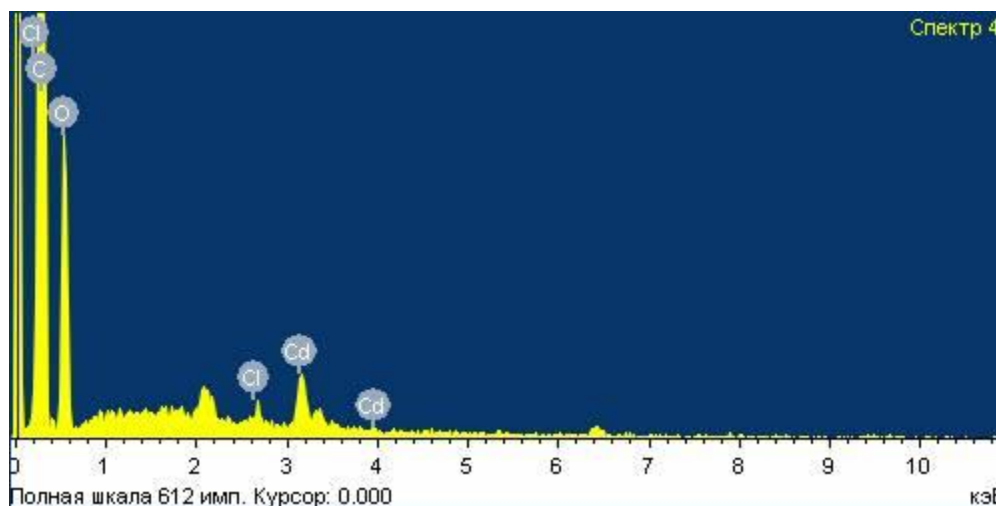


Рисунок 17 - образец спектра энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа.

По результатам энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (табл. 7) было установлено, что в полученных покрытиях содержание кадмия распределено равномерно во всем покрытии, при этом

процентное содержание кадмия возрастает со временем электроосаждения (рис. 18).

Таблица 7 – Результаты энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа

Время осаждения, с	Содержание кадмия, % масс.
10	5,04
30	5,92
45	6,16
60	6,42
90	6,64
120	6,84

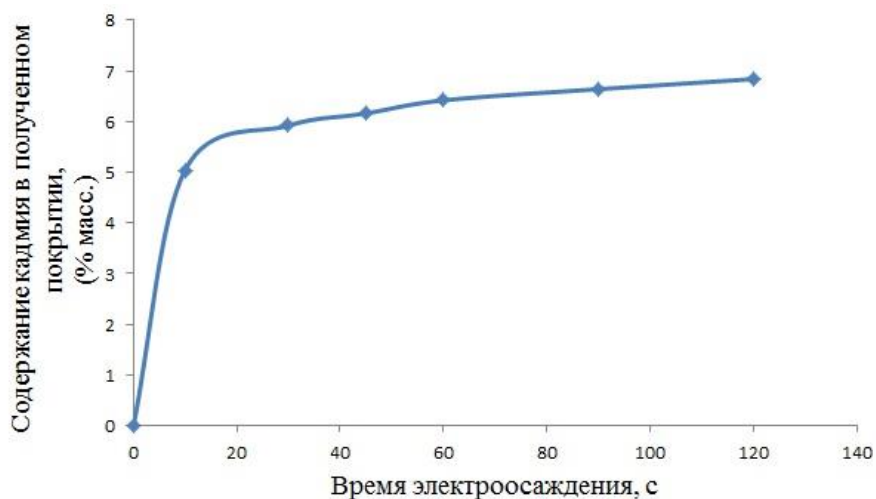


Рисунок 18 – Зависимость содержания кадмия в покрытии от времени осаждения

Видно, что количество кадмия увеличивается с той же скоростью, что и масса покрытия. Это показывает равномерность осаждения кадмия во время процесса электроосаждения. При этом, однако, максимальная концентрация кадмия наблюдается около металлической подложки.

### 3.8 Определение плотности сшивки кадмий-полимерных покрытий методом гель-фракции в аппарате Сокслета

Испытания проводились с целью изучения влияния кадмия на степень сшивки полимерной матрицы при термоотверждении. Все образцы подвергались горячей сушке в сушильной камере при температуре 180°C в течение 25 минут. Образцы с отвержденным покрытием помещались в установку с экстрактором Сокслета. Экстракция проводилась в течение 6 часов. После экстракции образцы взвешивались. В расчете учитывалось среднее значение для 5 образцов.<sup>5</sup>

Гель-фракция рассчитывалась по формуле (19):

$$A = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100\% , \quad (19)$$

где  $m_1$  - масса покрытия до экстракции, г;  $m_1$  - масса покрытия после экстракции, г

Экспериментальные данные по гель-фракции представлены в табл. 8, 9.  
Таблица 8 – Экспериментальные данные измерения гель-фракции полимерного покрытия (чистого лака)

№ образца	$m_0$ , Г	$m_{0+ПК}$ , Г	$m_{ПК}$ , Г	$m_{+-}$ , Г	$m_{ост}$ , Г	%
1 (180 В)	14,4743	14,5853	0,1110	14,5445	0,0702	63,2
2 (180 В)	14,9143	15,0260	0,112	14,9860	0,0717	64
3 (200 В)	14,5906	14,6960	0,1054	14,6598	0,0692	65,7
4 (200 В)	15,0306	15,196	0,1654	15,1398	0,1092	66,02
Средний %						65

Таблица 9 – Экспериментальные данные измерения гель-фракции кадмий-полимерного покрытия

№ образца	$m_0$ , Г	$m_{0+ПК}$ , Г	$m_{ПК}$ , Г	$m_{+-}$ , Г	$m_{ост}$ , Г	%
5 (180 В)	14,3678	14,5215	0,1537	14,5106	0,1428	91,4
6 (180 В)	14,8678	15,0538	0,186	15,0406	0,1728	92,9
7 (200 В)	14,7268	14,7793	0,0525	14,7774	0,0506	96,4
8 (200 В)	15,2968	15,3596	0,0628	15,3579	0,0611	97,2
Средний %						95

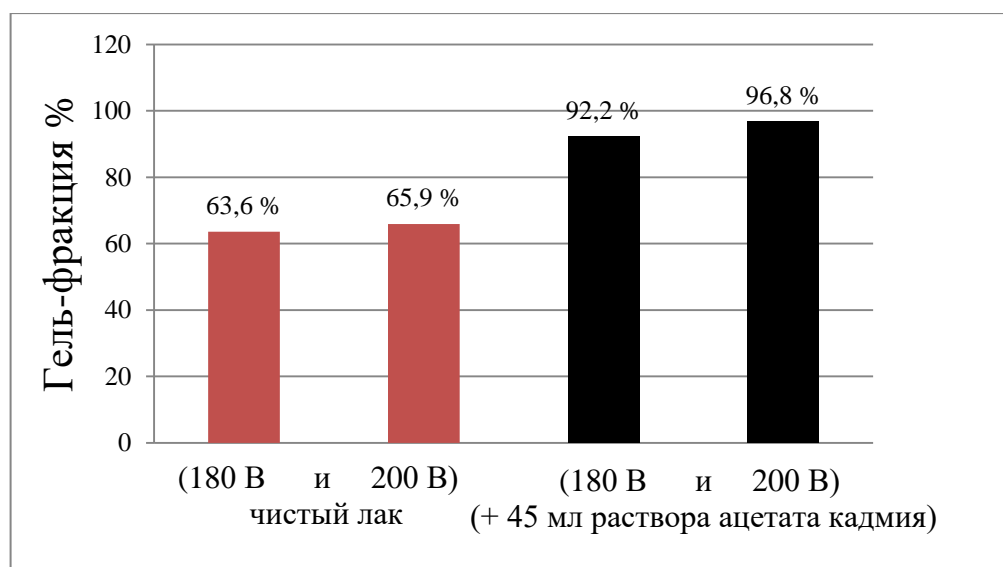


Рисунок 19 – Зависимость влияния добавки ацетата кадмия на гель-фракцию

Из рисунка 19 видно, что уже при концентрации ацетата кадмия +45 мл (+6,33 г/л  $Cd^{2+}$ ) гель-фракция достигает 96,8%, что может указывать на структурирующую роль соединений кадмия в покрытии. Высокие значения гель-фракции можно объяснить каталитическим действием кадмия, снижающим необходимую энергию активации процесса, что приводит к более плотной



сшивке полимерной матрицы. Величина гель-фракции дает лишь общее представление о характере сшивания. Более полную информацию о густоте сетки можно получить из данных по равновесному набуханию полимеров в термодинамически активном растворителе. Также подтвердить высказанное предположение возможно с помощью методов физико-химического анализа - ДСК и ТМА. При этом можно сделать предположение, что температура термоотверждения для кадмий-полимерного покрытия будет ниже, по сравнению с полимерным.<sup>5</sup>

### 3.9 Термомеханический анализ

Методом ТМА были получены зависимости изменения удельного объема покрытий от температуры для полученных композиций с оптимальным содержанием раствора ацетата кадмия и чистого пленкообразующего. Полученные зависимости представлены на рисунке 20.

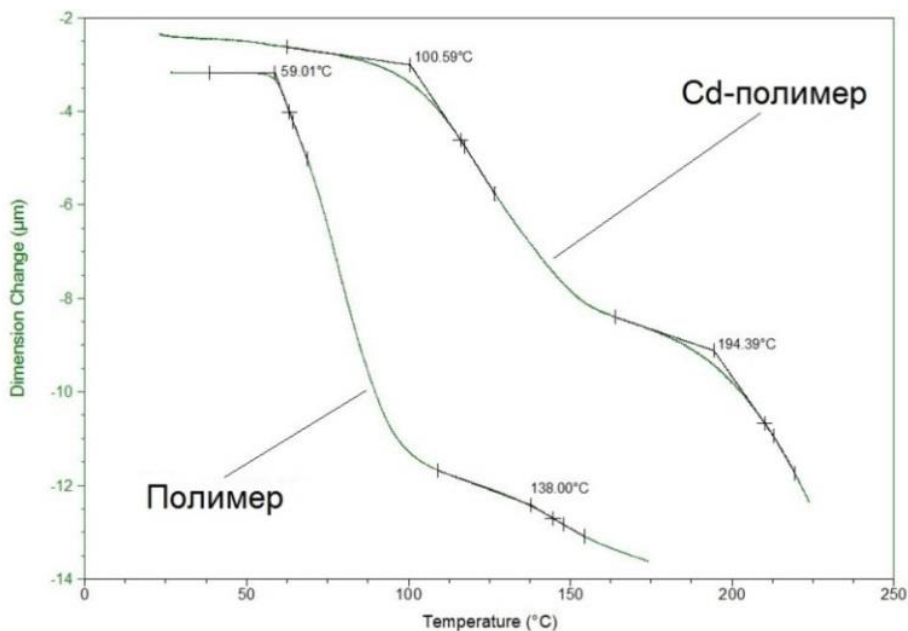


Рисунок 20 – Термомеханические кривые полимерного и кадмий-полимерного Пк

Присутствие кадмия и его соединений значительно смещает характеристические пики в область больших температур. Причем первый пик

соответствует температуре, при которой происходит релаксация остаточных напряжений в покрытии, а второй пик – температуре стеклования. Можно предположить, что причина такого поведения заключается в том, что кадмий играет роль усиливающего наполнителя по отношению к полимерной матрице Пк, а также это может быть следствием более густой полимерной сетки.<sup>3</sup>

Сопоставив полученные данные с результатами анализа гель-фракции, можно увидеть, что причина такого поведения заключается в том, что кадмий существенно влияет на процесс формирования покрытий. Можно предположить, что кадмий, как металл двенадцатой группы пятого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева играет роль катализатора процесса разблокировки изоцианатных групп, тем самым способствует увеличению степени сшивки полимерной матрицы, в результате чего, ЛКП приобретает более плотную и упорядоченную структуру, что, в свою очередь, повышает как температуру стеклования, так и долю отверждённой фракции в покрытии.<sup>3</sup>

### **3.10 Дифференциальная сканирующая калориметрия**

Для изучения процесса термоотверждения лакокрасочного материала исследовали неотверждённые полимерные и кадмий-полимерные покрытия.

Измерения проводили со скоростью нагрева 10 град/мин. Результаты измерений, полученные методом дифференциально-сканирующей калориметрии, представлены на рисунках 21 и 22.

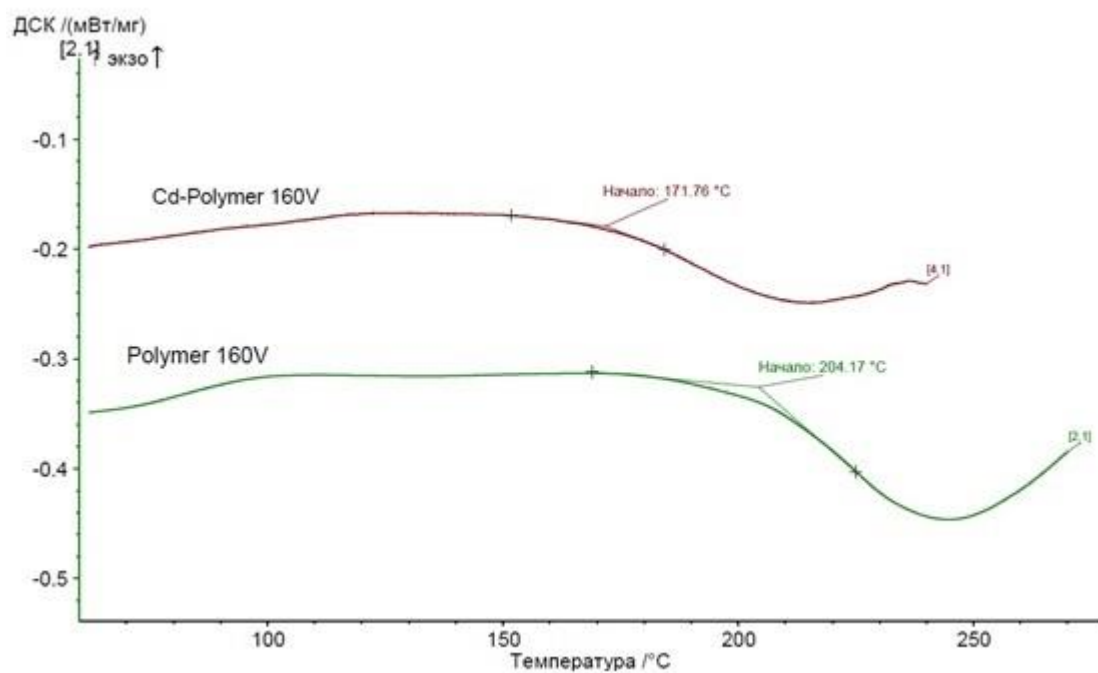


Рисунок 21 – Результаты исследований ДСК для покрытий, полученных при 180

В

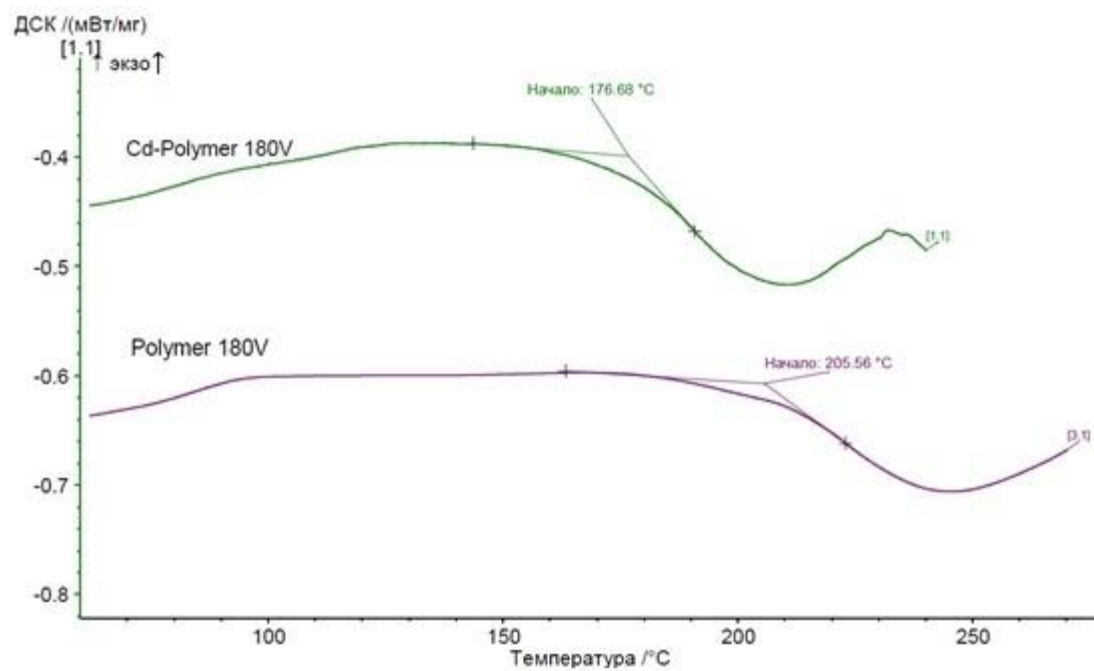


Рисунок 22 – Результаты исследований ДСК для покрытий, полученных при 200

В

Из представленных зависимостей видно, что процесс термоотверждения кадмий-полимерного покрытия начинается при 172 и 177 °С, то есть на 32 и 29 °С раньше, чем у полимерного покрытия, что подтверждает высказанное предположение о каталитическом действии кадмия на процессы образования трёхмерной сетки. Эти данные хорошо согласуются с данными определения гель-фракции полимерных и кадмий-полимерных покрытий и результатами ТМА.<sup>3</sup>

Известно, что кадмий может иметь две степени окисления +1 и +2. Соответственно, его каталитическое действие может быть связано с усилением нуклеофильных агентов, что снижает необходимую энергию активации процесса, а значит и температуру начала процесса отверждения. Следовательно, для получения кадмий-полимерных покрытий на практике требуется подвести меньшее количество энергии, чем для полимерных покрытий.<sup>3</sup>

### **3.11 Исследование густоты по равновесному набуханию полимеров в термодинамически активном растворителе**

Величина гель-фракции дает лишь общее представление о характере сшивания. Более полную информацию о густоте сетки можно получить из данных по равновесному набуханию полимеров в термодинамически активном растворителе.

#### ***Подбор растворителя для проведения равновесного набухания***

С целью выбора термодинамически активного растворителя, проводилось равновесное набухание в следующих растворителях с известной степенью когезии: бутилцеллозольве (табл. 10), тетрагидрофуране (табл. 11) и диметилформамиде (табл. 12). Степень набухания рассчитывается по формуле

(18). В таблице пластины с кадмий-полимерным покрытием при напряжении 180 В представлены под № 1,2 и 200 В – № 3,4.<sup>5</sup>

Таблица 10 - Набухание кадмий-полимерного покрытия в бутилцеллозоле

№	m пластины, г	m пластины после окрашивания, г	m <sub>0</sub> покрытия, г	m пластины 1 день, г	Δm, г	Степень набухания
1	0,3083	0,3483	0,0400	0,3524	0,0041	0,103
2	0,3274	0,3677	0,0403	0,3716	0,0039	0,097
3	0,3365	0,3777	0,0412	0,3824	0,0047	0,114
4	0,3124	0,3539	0,0415	0,3588	0,0049	0,118

Продолжение таблицы 10

№	m пластины 3 день, г	Δm, г	Степень набухания	m пластины 5 день, г	Δm, г	Степень набухания
1	0,3567	0,0084	0,210	0,3607	0,0124	0,310
2	0,3766	0,0089	0,221	0,3807	0,0130	0,323
3	0,3872	0,0095	0,231	0,3912	0,0135	0,328
4	0,3638	0,0099	0,239	0,3678	0,0139	0,335

Продолжение таблицы 10

№	m пластины 7 день, г	Δm, г	Степень набухания	m пластины 9 день, г	Δm, г	Степень набухания
1	0,3625	0,0142	0,355	0,3625	0,0142	0,355
2	0,3822	0,0145	0,360	0,3823	0,0146	0,361
3	0,3928	0,0151	0,367	0,3929	0,0152	0,368
4	0,3692	0,0153	0,369	0,3692	0,0153	0,369

Таблица 11 - Набухание никель-полимерного покрытия в тетрагидрофуране

№	m пластины,	m пластины после	m <sub>0</sub> покрытия, г	m пластины	Δm, г	Степень набухания
---	-------------	------------------	----------------------------	------------	-------	-------------------

<sup>5</sup> Лвин Ко Ко, Пелясова Д.А., Квасников М.Ю. Термодинамически активного растворителя для изучения способности к набуханию кадмий-полимерных покрытий // Успехи в химии и химической технологии. — 2019. — Т. XXXIII, № 6. — С.53–55.

	г	окрашивания , г		1 день, г		
1	0,3972	0,4359	0,0387	0,4363	0,0004	0,0103
2	0,3826	0,4217	0,0391	0,4222	0,0005	0,0128
3	0,3716	0,4128	0,0412	0,4137	0,0009	0,0218
4	0,3861	0,4282	0,0423	0,4290	0,0008	0,0189

Продолжение таблицы 11

№	m пластины 3 день, г	$\Delta m$ , г	Степень набухания	m пластины 5 день, г	$\Delta m$ , г	Степень набухания
1	0,4370	0,0008	0,0206	0,4371	0,0012	0,0310
2	0,4229	0,0009	0,0230	0,4231	0,0014	0,0358
3	0,4145	0,0013	0,0332	0,4147	0,0019	0,0461
4	0,4298	0,0015	0,0355	0,4300	0,0018	0,0426

Продолжение таблицы 11

№	m пластины 7 день, г	$\Delta m$ , г	Степень набухания	m пластины 9 день, г	$\Delta m$ , г	Степень набухания
1	0,4373	0,0014	0,0362	0,4373	0,0014	0,0362
2	0,4232	0,0015	0,0384	0,4232	0,0015	0,0384
3	0,4148	0,0020	0,0485	0,4148	0,0020	0,0485
4	0,4302	0,0020	0,0473	0,4303	0,0021	0,0497

Таблица 12 - Набухание кадмий-полимерного покрытия в диметилформамиде

№	m пластины, г	m пластины после окрашивания , г	$m_0$ покрытия, г	m пластины 1 день, г	$\Delta m$ , г	Степень набухания
1	0,3215	0,3599	0,0384	0,3609	0,0010	0,0260
2	0,3356	0,3747	0,0391	0,3758	0,0011	0,0281
3	0,3239	0,3648	0,0409	0,3663	0,0015	0,0367
4	0,3412	0,3824	0,0412	0,3838	0,0014	0,0339

Продолжение таблицы 12

№	m пластины	$\Delta m$ , г	Степень набухания	m пластины	$\Delta m$ , г	Степень набухания
---	---------------	----------------	----------------------	---------------	----------------	----------------------

	3 день, г			5 день, г		
1	0,3615	0,0016	0,0417	0,3619	0,0020	0,0521
2	0,3765	0,0018	0,0460	0,3770	0,0023	0,0588
3	0,3675	0,0027	0,0660	0,3678	0,0030	0,0733
4	0,3850	0,0026	0,0631	0,3855	0,0031	0,0752

Продолжение таблицы 12

№	m пластины 7 день, г	$\Delta m$ , г	Степень набухания	m пластины 9 день, г	$\Delta m$ , г	Степень набухания
1	0,3621	0,0022	0,0573	0,3622	0,0023	0,0590
2	0,3771	0,0024	0,0614	0,3771	0,0024	0,0614
3	0,3681	0,0033	0,0807	0,3682	0,0034	0,0831
4	0,3856	0,0032	0,0776	0,3856	0,0032	0,0776

По данным из табл. 10-12 были построены зависимости степени набухания от времени (рис.23 и 24) при 180 В и 200 В.

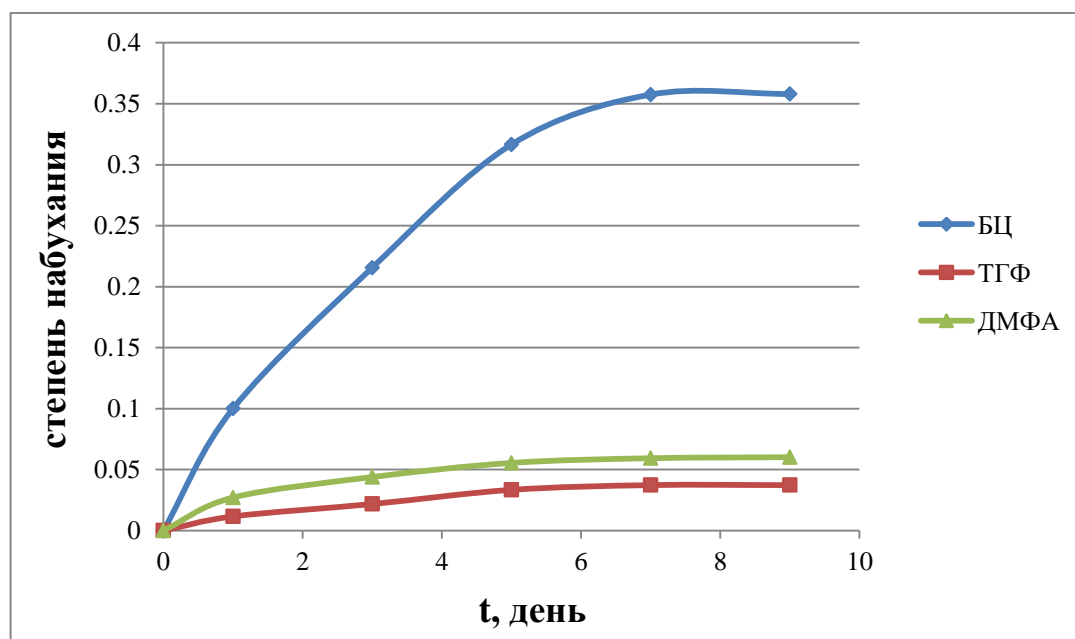


Рисунок 23 – Кинетика набухания кадмий-полимерного покрытия в различных растворителях при 180 В

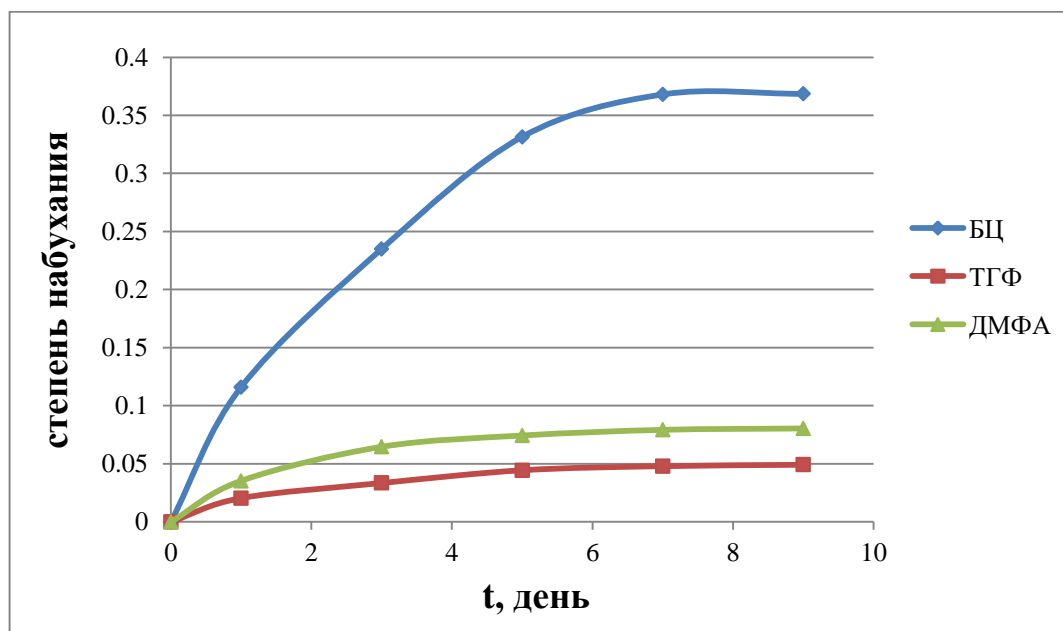


Рисунок 24 - Кинетика набухания кадмий-полимерного покрытия в различных растворителях при 200 В

Максимальное набухание в покрытии наблюдалось в парах бутилцеллозолява, следовательно, это наиболее подходящий с точки зрения термодинамики растворитель для этой системы покрытий. В течение 6 дней покрытие набухало, и в конечном итоге масса набухшего покрытия вышла на постоянное значение.<sup>6</sup>

Таким образом, был подобран оптимальный растворитель, с помощью которого в дальнейшем сравнивали набухание кадмий-полимерного и полимерного покрытий, - бутилцеллозольв.<sup>6</sup>

#### ***Проведение эксперимента по равновесному набуханию в растворителе***

Пластины с полимерным и кадмий-полимерным покрытием взвешивали на аналитических весах и помещали в эксикатор, в пары бутилцеллозолява. Через каждые 24 часа в течение 10 дней, измеряли количество поглощенного бутилцеллозолява полимером.<sup>6</sup>



В табл. 13, 14 представлены данные по равновесному набуханию полимерного и кадмий-полимерного покрытия, по которым далее строятся зависимости степени набухания от времени (рисунок 24).

Таблица 13 - Набухание полимерного покрытия

Масса пластины до окрашивания, г	Масса пластины после окрашивания, г	Масса покрытия, г	День	Масса набухшего покрытия, г	Степень набухания ( $\alpha$ )
0,2577	0,2713	0,0136	2	0,0083	0,6100
			3	0,0112	0,8235
			4	0,0132	0,9710
			5	0,0147	1,0809
			6	0,0158	1,1618
			7	0,0169	1,2430
			9	0,0172	1,2650
			10	0,0173	1,2720

Таблица 14 - Набухание кадмий-полимерного покрытия

Масса пластины до окрашивания, г	Масса пластины после окрашивания, г	Масса покрытия, г	День	Масса набухшего покрытия, г	Степень набухания ( $\alpha$ )
0,0905	0,0994	0,0089	2	0,0099	0,1124
			3	0,0103	0,1573
			4	0,0106	0,1910
			5	0,0109	0,2247
			6	0,0112	0,2584
			7	0,0115	0,2921
			9	0,0116	0,3034
			10	0,0116	0,3034

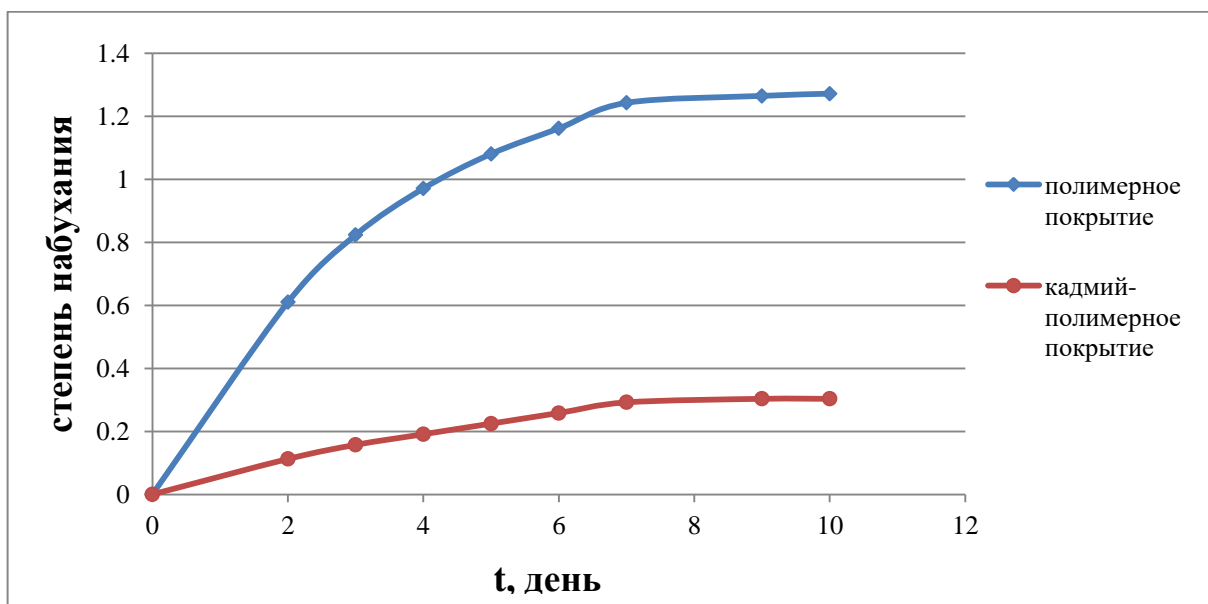


Рисунок 25 - Кинетика набухания сшитых различными способами полимерных покрытий

Максимальную скорость набухания в бутилцеллозоле наблюдали в первые дни. Как видно из рисунка 25 для всех полимерных покрытий наблюдается постепенно замедляющееся увеличение степени набухания. При дальнейшей выдержке в растворителе устанавливались постоянные значения степени набухания между 6 и 10 днями [127].

Время набухания до равновесного состояния составляет 6 дней для кадмий-полимерного покрытия и 7 дней – для полимерного. Это свидетельствует об образовании пространственной сетки различной плотности.

### 3.12 Расчет средней молекулярной массы отрезка цепи, заключенной между узлами сшивки

Мерой степени сшивки является средняя молекулярная масса цепи, заключенная между узлами сетки ( $M_c$ ). Она рассчитывается по формуле (20):<sup>3</sup>

$$M_c = - \frac{\rho_{п.п.} V_1 \left( \sqrt[3]{V_2} - 2V_2/F \right)}{\Psi V_2^2 + V_2 + \ln(1 - V_2)}, \quad (20)$$

где  $\rho_{\text{п.п.}}$  - плотность полимерного покрытия, г/см<sup>3</sup>

$V_1$  - молекулярный объем растворителя, см<sup>3</sup>/моль

$V_2$  -объемная доля полимера в набухшем образце

F- функция узла сшивки F=3 (т.к. процессом образования трехмерной сетки при термоотверждении покрытия является окислительный полимер и сополимер, поликонденсацией).

$\Psi$ - константа Хаггинса

Плотность полимерного покрытия рассчитывается по формуле (21):

$$\rho_{\text{п.п.}} = \frac{P}{2 \cdot S \cdot d}, \quad (21)$$

$$\rho_{\text{п.п.}} = \frac{0,0089}{2 \cdot 3 \cdot 9 \cdot 10^{-4}} = 1,648 \text{ г/см}^3;$$

где P – масса образовавшегося покрытия, г;

S – площадь образца, см<sup>2</sup>;

d – толщина покрытия, см

Молекулярный объем растворителя рассчитывается по формуле (22):

$$V_1 = \frac{M_p}{\rho_p} = \frac{118}{0,901} = 130,96 \text{ см}^3/\text{моль}; \quad (22)$$

где  $M_p$  – молекулярная масса растворителя, г/моль;

$\rho_p$  – плотность растворителя, г/см<sup>3</sup>.

Для расчета средней молекулярной массы отрезка цепи, заключенной между узлами сшивки полимерной сетки покрытий, была определена константа Хаггинса, характеризующая термодинамическое сродство данного полимера с растворителем.

Расчет параметров взаимодействия полимер – растворитель  $\Psi$  (константа Хаггинса), производится на основании данных по набуханию при разных температурах (-10;+50 °С).

$$\frac{dV_2}{dT} = \frac{\Psi V_2^2}{T} / \left( \frac{5}{3} \Psi V_2 + \frac{2}{3} - \left[ -\frac{1}{1-V_2} \right] - \frac{\ln(1-V_2)}{3V_2} \right) \quad (23)$$

где  $V_2$  - объемная доля полимера в набухшем образце

$T$  - абсолютная температура, °C

Из уравнения (24) выражается константа Хаггинса

$$\frac{dV_2}{dT} \left( \frac{5}{3} \Psi V_2 + \frac{2}{3} - \left[ -\frac{1}{1-V_2} \right] - \frac{\ln(1-V_2)}{3V_2} \right) = \frac{\Psi V_2^2}{T} \quad (24.1)$$

$$\frac{5}{3} \Psi V_2 \frac{dV_2}{dT} + \frac{2}{3} \frac{dV_2}{dT} - \frac{1}{1-V_2} \frac{dV_2}{dT} - \frac{\ln(1-V_2)}{3V_2} \frac{dV_2}{dT} = \frac{\Psi V_2^2}{T} \quad (24.2)$$

$$\Psi \left( \frac{5}{3} V_2 \frac{dV_2}{dT} - \frac{V_2^2}{T} \right) + \frac{2}{3} \frac{dV_2}{dT} - \frac{1}{1-V_2} \frac{dV_2}{dT} - \frac{\ln(1-V_2)}{3V_2} \frac{dV_2}{dT} = 0 \quad (24.3)$$

$$\Psi = \left( \frac{1}{1-V_2} + \frac{\ln(1-V_2)}{3V_2} - \frac{2}{3} \right) \frac{dV_2}{dT} / \left( \frac{5}{3} V_2 \frac{dV_2}{dT} - \frac{V_2^2}{T} \right) \quad (25)$$

Константа Хаггинса является постоянной величиной для системы полимер/растворитель. Так как в наших покрытиях набухает только полимер, следовательно, константа Хаггинса это постоянная величина, для никель-полимерного и полимерного покрытия она одинакова.

В таблице 15 представлены данные, для расчета константы Хаггинса.

Таблица – 15 Набухание полимерного покрытия при различных температурах в парах бутилцеллозолява

№	$T$ , °C	$m$ пластины, г	$m$ пластины после окрашивания, г	$m$ покрытия, г	$m$ пластины через 24 часа, г	$\Delta m$	$V_2$	Степень набухания
1	0	0,2297	0,2416	0,0119	0,2479	0,0063	0,571	0,529
2	0	0,2458	0,2582	0,0124	0,2649	0,0067	0,566	0,540
3	21	0,2374	0,2501	0,0127	0,2582	0,0081	0,524	0,638
4	21	0,2244	0,2358	0,0114	0,2434	0,0076	0,513	0,667

5	50	0,2235	0,2344	0,0109	0,2445	0,0101	0,431	0,927
6	50	0,2399	0,2515	0,0116	0,2624	0,0109	0,428	0,940

Для нахождения константы Хаггинса по формуле (27) строится зависимость  $V_2=f(T)$  (рисунок 26) и определяется тангенс угла  $\alpha$ .

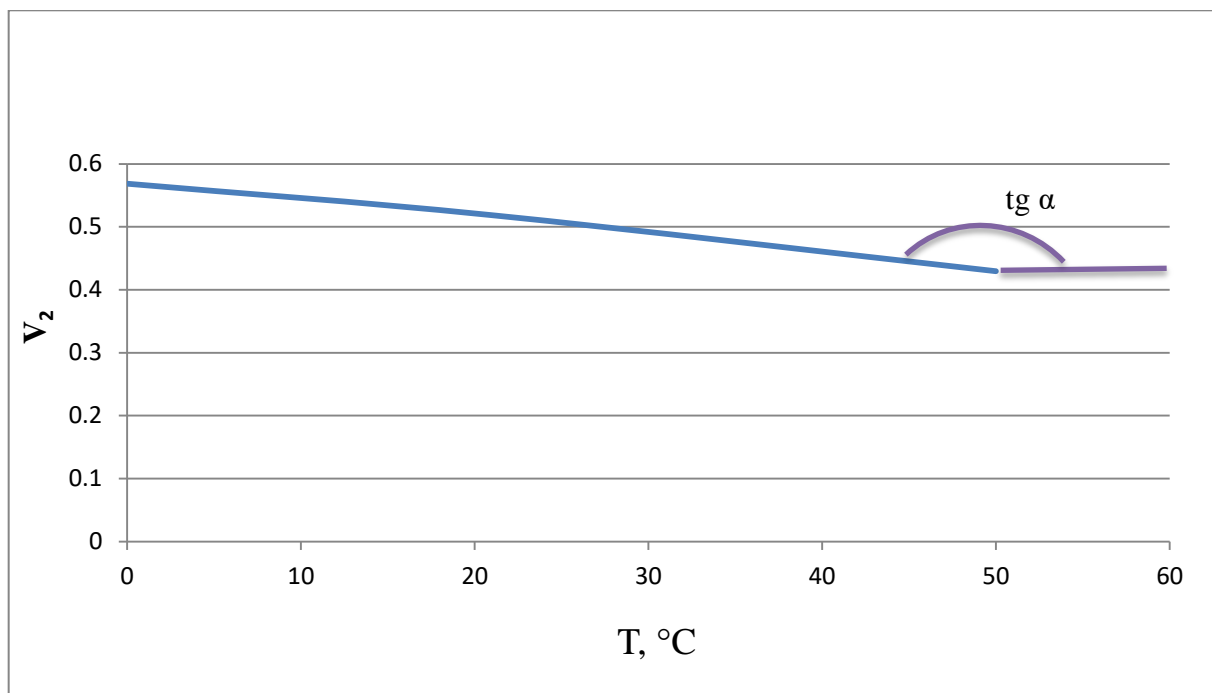


Рисунок 26 - Зависимость объемной доли полимера от температуры

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dV_2}{dT} = -0,0028$$

По формуле (25) рассчитывается константа Хаггинса

$$\Psi = \frac{\left( \frac{1}{1 - 0,5185} + \frac{\ln(1 - 0,5185)}{30,5185} - \frac{2}{3} \right) (-0,0028)}{\frac{5}{3} 0,5185 (-0,0028) - \frac{0,5185^2}{21}} = 0,173$$

Значение  $\Psi < 0,5$  это означает, что взаимодействие полимер-растворитель более предпочтительно, чем взаимодействие полимер-полимер.

Скорость набухания с повышением температуры всегда возрастает (рисунок 27), так как возрастает скорость диффузии молекул растворителя в полимерной пленке.

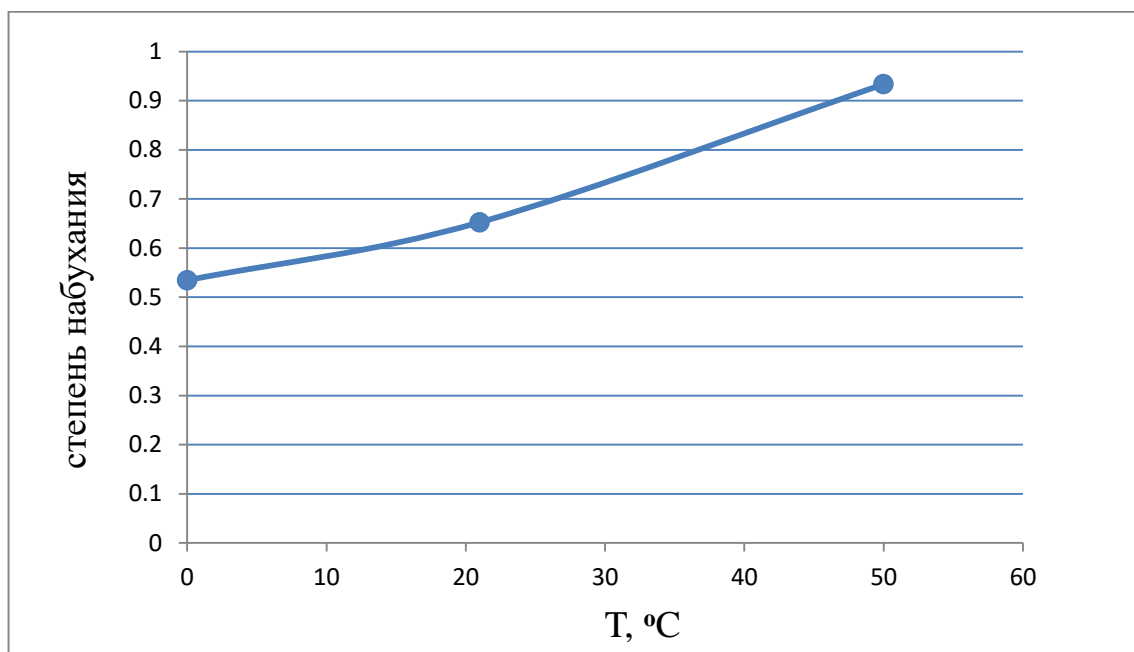


Рисунок 27 - Зависимость степени набухания от температуры

Для определения средней молекулярной массы отрезка цепи, заключенной между узлами сшивки, предварительно необходимо определить объемную долю полимера в набухшем образце в состоянии равновесия (при достижении максимальной степени набухания). Из данных по равновесному набуханию (рисунок 26), объемная доля полимера в набухшем образце рассчитывается по формуле (26):<sup>3</sup>

$$V_2 = \frac{m/\rho_{\text{п.п.}}}{m/\rho_{\text{п.п.}} + \Delta m/\rho_{\text{р}}}, \quad (26)$$

где  $m$  – навеска полимера, г;

$\rho_{\text{п.п.}}$  – плотность полимерного покрытия, г/см<sup>3</sup>;

$\Delta m$  – количество поглощенного растворителя или его паров, г;

$\rho_{\text{р}}$  – плотность растворителя, г/см<sup>3</sup>.

Объемная доля полимерного покрытия в набухшем образце

$$V_2 = \frac{0,0136/1,648}{0,0136/1,648 + 0,0136/0,901} = 0,354;$$

Объемная доля кадмий-полимерного покрытия в набухшем образце

$$V_2 = \frac{0,0089/1,648}{0,0089/1,648 + 0,0027/0,901} = 0,643;$$

Для полимерного покрытия, средняя молекулярная масса цепи, заключенная между узлами сшивки

$$M_c = - \frac{1,648 \cdot 130,96 \cdot \left( \sqrt[3]{0,354} - 2 \cdot \frac{0,354}{3} \right)}{0,173 \cdot 0,354^2 + 0,354 + \ln(1 - 0,354)} = 975,57 \text{ г/моль}$$

Для кадмий-полимерного покрытия, средняя молекулярная масса цепи, заключенная между узлами сшивки

$$M_c = - \frac{1,648 \cdot 130,96 \cdot \left( \sqrt[3]{0,643} - 2 \cdot \frac{0,643}{3} \right)}{0,173 \cdot 0,643^2 + 0,643 + \ln(1 - 0,643)} = 297,16 \text{ г/моль};$$

Мерой степени сшивки является средняя молекулярная масса отрезка цепи, заключенная между узлами сшивки. Ранее было подсчитано, что у чистого полимерного покрытия средняя молекулярная масса цепи между узлами сшивки равна 975,57 г/моль. Средняя молекулярная масса отрезка цепи, заключенная между узлами сшивки полимерного покрытия, по сравнению с кадмий-полимерным покрытием больше в 3,3 раза, а, следовательно, степень сшивки меньше.

Расчеты подтвердили предположение о каталитическом действии кадмия на процессы образования трёхмерной сетки, в результате чего происходит увеличение степени сшивки полимерной матрицы и ЛКП приобретает более плотную и упорядоченную структуру.

### 3.13 Рентгеноструктурный анализ

Метод энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа не даёт представления о том, в каком виде находится кадмий в покрытии. Поэтому было предложено провести рентгеноструктурный анализ образцов. Данный метод основан на дифракции рентгеновских лучей, а значит используется для идентификации веществ имеющих кристаллическую решётку. Результаты исследования представлены на рис 28.

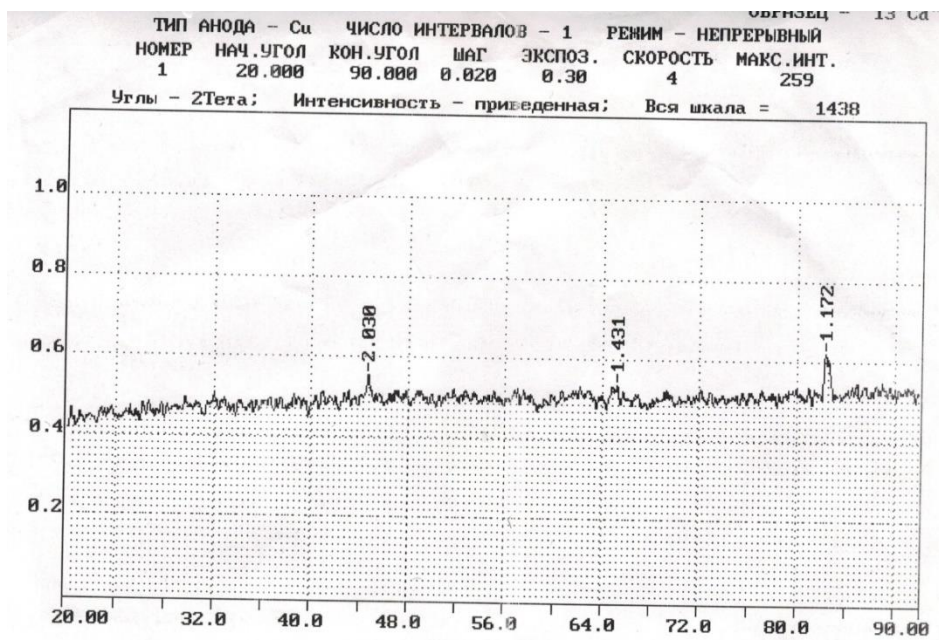


Рисунок 28 – Дифрактограмма отвержденного покрытия

Данный метод исследования не подтвердил наличия кадмия кристаллической структуры. Возможно дело в том, что кристаллы кадмия в покрытии настолько малы, что чувствительности метода не хватает для регистрации необходимых рефлексов. В подтверждении этому был проведён ряд опытов на оптическом микроскопе с целью выяснения размеров частиц кадмия.



### **3.14 Морфологические исследования поверхности кадмий-полимерных покрытий**

Изучение поверхности покрытий проводилось с помощью растрового микроскопа Микромед МЕТ – металлографический инвертированный, соответствует ГОСТ Р50267.0-92, ГОСТ 28489-90, ГОСТ 3361-75, производство Санкт-Петербург, Россия. Источником света является галогеновая лампа (12В, 30Вт), видимое увеличение микроскопа 40-400/500, видимое увеличение широкопольных окуляров – 10. Были сделаны фотографии поверхности в двух различных увеличениях (в 20 и 50 раз).

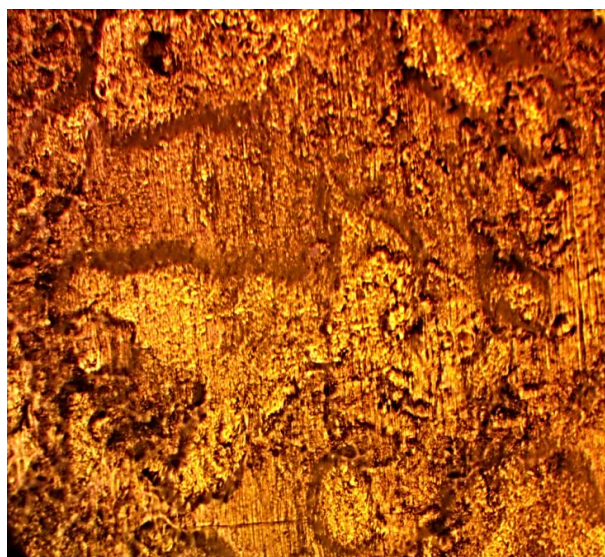
Ультрафиолетовая спектроскопия проводилась с целью обнаружения в полученных спектрах явления плазмонного резонанса, свойственного наноразмерным частицам [128]. Данный анализ был выполнен с помощью Двухлучевого сканирующего спектрофотометра УФ/Видимого диапазона марки "GBC Cintra 303" (GBC) (Австрия).

Сканирующая электронная микроскопия проводилась с целью определения размера осаждаемых частиц металла [129]. Данные исследования характеризуют поверхности покрытий. Анализ был проведен с помощью сканирующего электронного микроскопа "JSM 6510 LV + SSD X-MAX". Напряжение составило 15кВ.

При изучении поверхности покрытий с помощью растрового микроскопа были сделаны фотографии, представленные на рисунке 29 и 30.



А)



Б)

Рисунок 29 – Покрытия под микроскопом при 20-кратном увеличении (а – полимерное покрытие ; Б- кадмий-полимерное покрытие)



А)



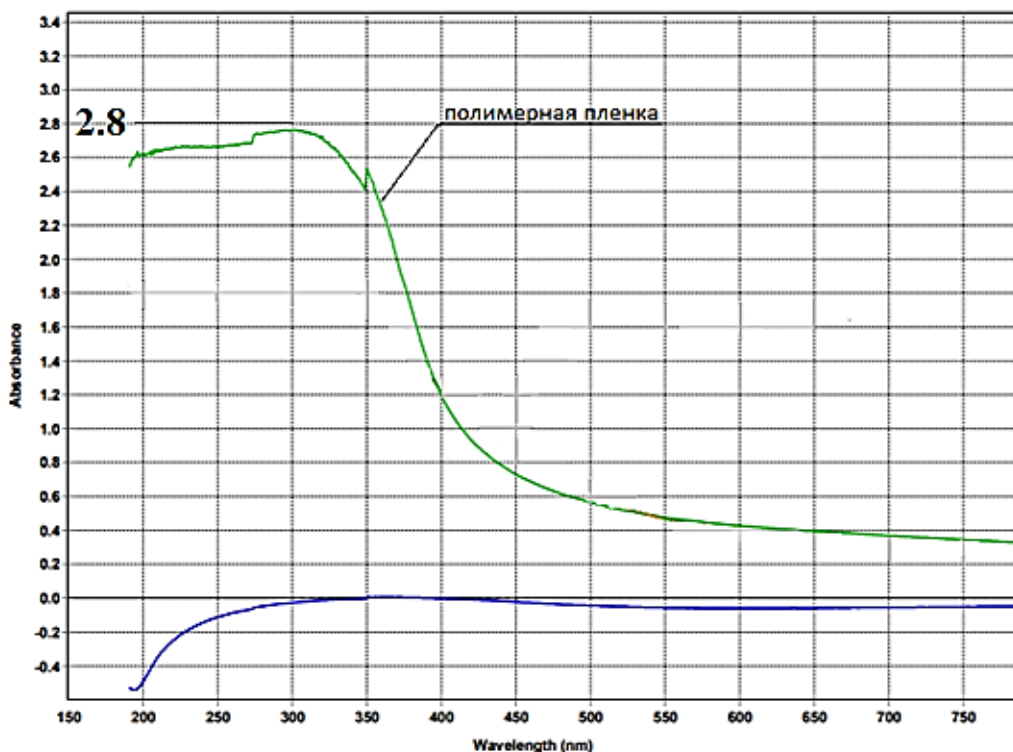
Б)

Рисунок 30 – Покрытия под микроскопом при 50-кратном увеличении (а – полимерное покрытие ; Б- кадмий-полимерное покрытие)

По данным исследований на микроскопе видно, что в случае кадмий-полимерных покрытий на поверхности присутствуют образования в структуре, отличающиеся от полимерного покрытия. Предположительно данное отличие можно объяснить тем, что процесс отверждения, а именно разблокировка отвердителя – блокированного изоцианата, начинает протекать уже в процессе

нанесения. В прикатодном пространстве температура композиции может достигать 65-75°C. Известно, что ацетаты переходных металлов являются катализаторами разблокировки заблокированных изоцианатов. Предполагаем, что эта разблокировка начинается уже при указанной выше температуре. Данный вывод подтверждает результаты анализа гель-фракции.

Ультрафиолетовая спектроскопия проводилась с целью обнаружения в полученных спектрах явления плазмонного резонанса, свойственного наноразмерным частицам. На рисунке 31 представлены результаты анализа пленок.



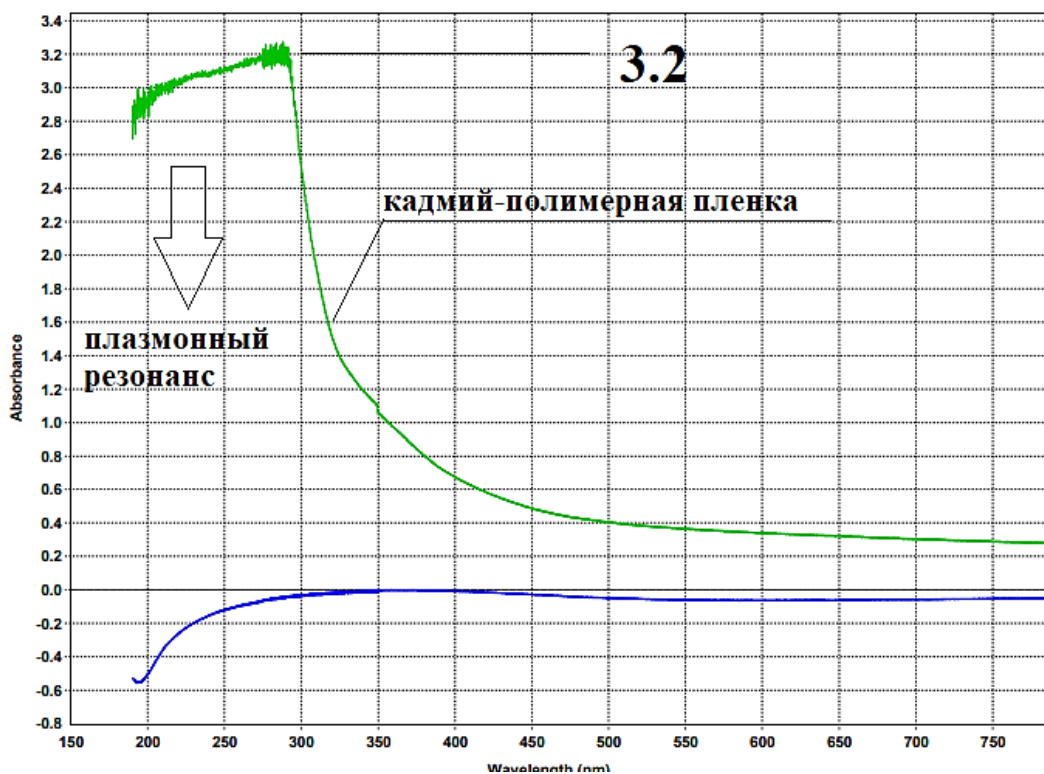


Рисунок 31 – Спектры поглощения покрытий (время осаждения 120 секунд)) (2.8 – полимерное покрытие ; 3.2- кадмий-полимерное покрытие)

По данным графикам видно, что при облучении покрытий волной с длиной 200-350 нм наблюдается явление плазмонного резонанса. Это дает возможность качественно оценить наличие наноразмерных частиц в исследуемых покрытиях. Количественные данные могут быть получены с помощью сканирующей и проникающей микроскопии.

Сканирующая электронная микроскопия проводилась с целью определения размера осаждаемых частиц металла. Данные исследования характеризуют поверхности покрытий. Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования РХТУ.

На рисунке 32 представлены СЭМ-изображения полимерного покрытия.

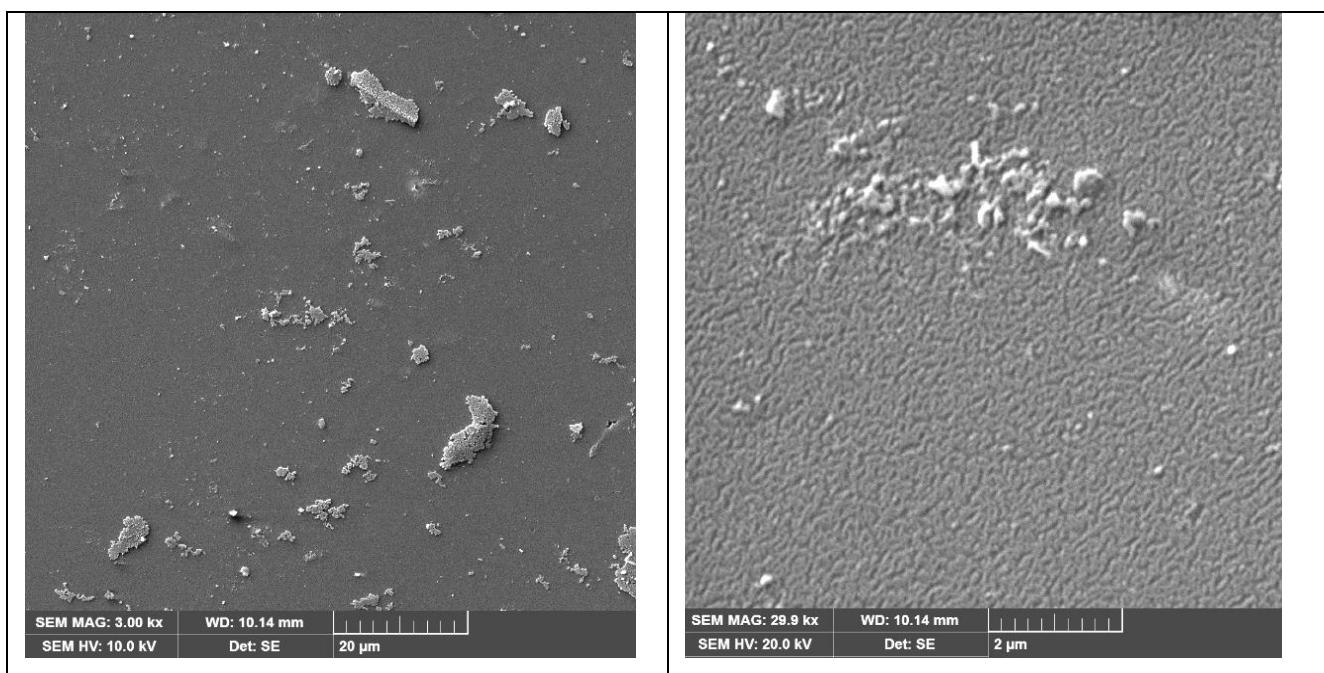


Рисунок 32 – СЭМ-изображения полимерного покрытия

На рисунке 33 (а и б) представлены СЭМ-изображения кадмий-полимерных покрытий при разном увеличении.

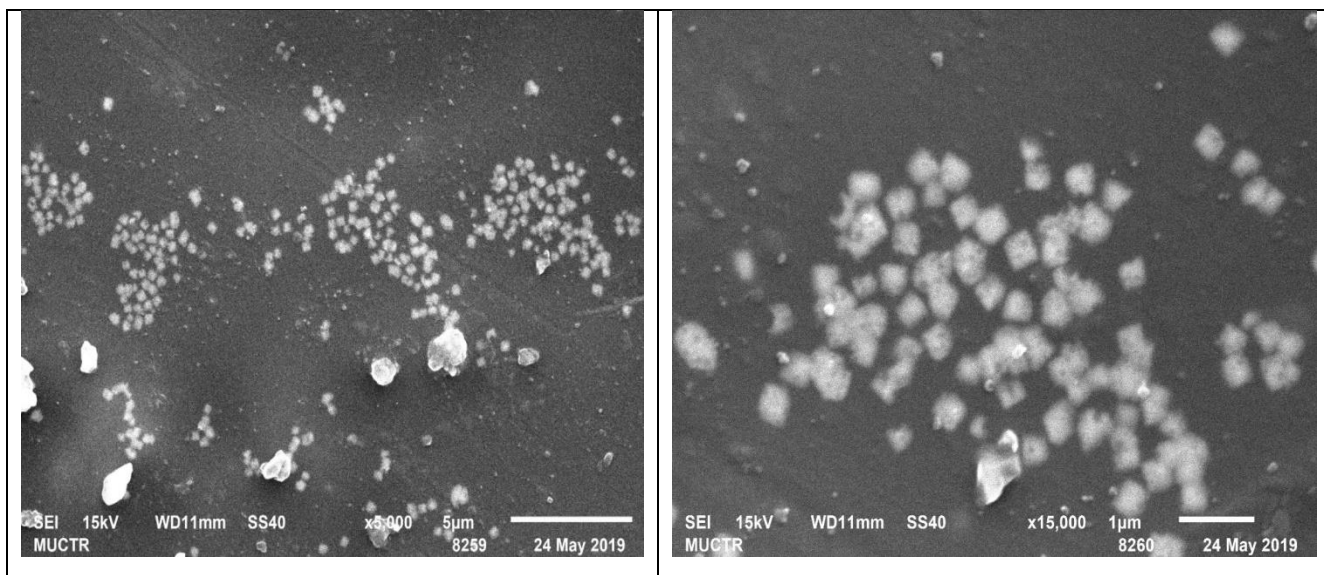


Рисунок 33 (а) – СЭМ-изображения кадмий-полимерных покрытий при увеличении в 5000 и 15000 раз

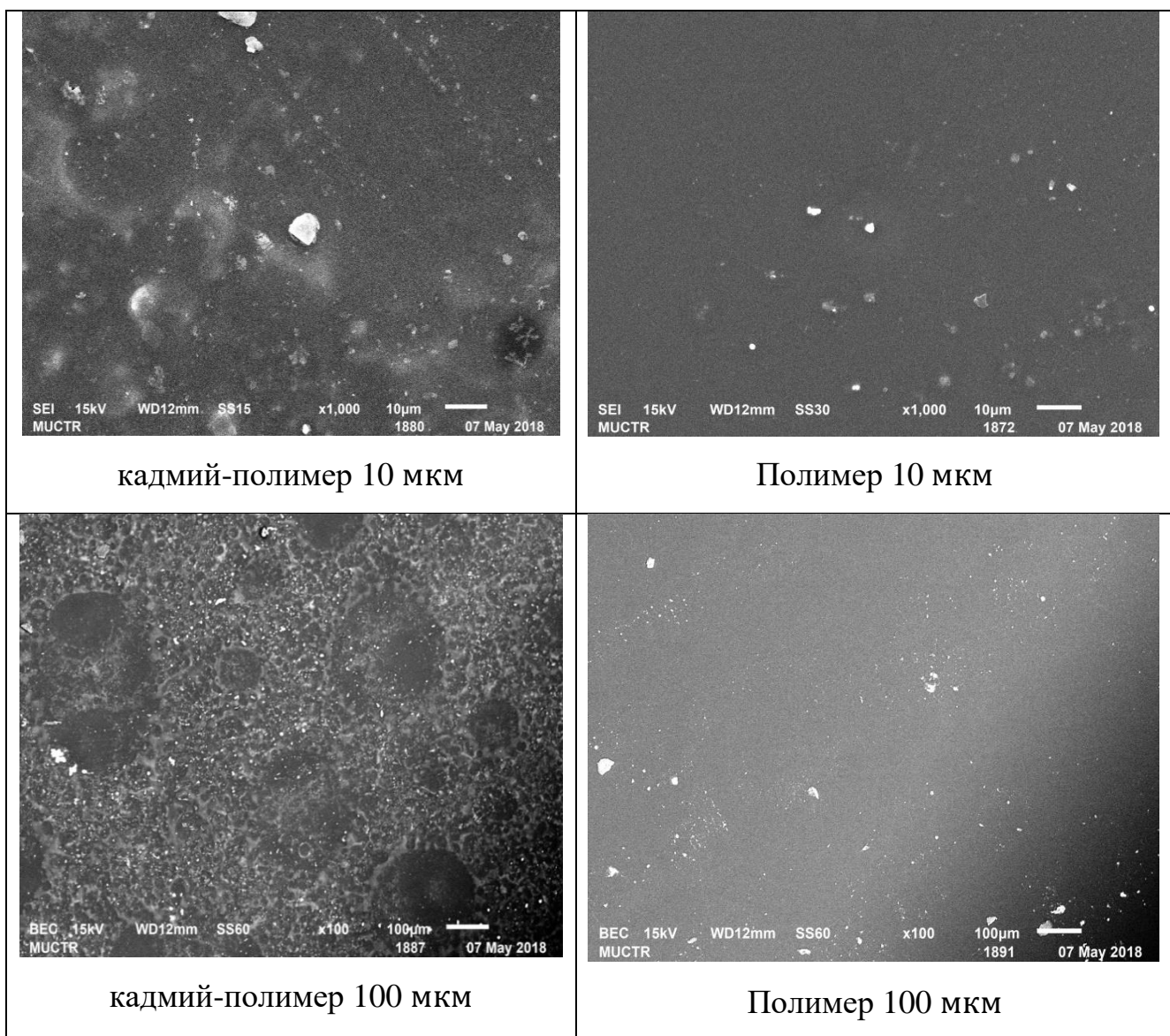


Рисунок 33 (б) – СЭМ-изображения кадмий-полимерных покрытий при увеличении в 100 и 1000 раз

На всех приведенных на рисунках фотографиях кадмий-полимерных покрытиях видно, что осадок состоит из мелких (размером в несколько нанометров), слипшихся друг с другом частиц. На полимерном покрытии подобных частиц не обнаружено. Это позволяет предположить, что указанные частицы являются наноразмерными ассоциатами металлического кадмия. Такая морфология покрытия объясняет, с одной стороны, его рентгеноаморфность, а с другой – является причиной большой величины его удельной площади поверхности и реакционной способности.

С помощью программы ImageJ можно посчитать точный размер этих частиц.

В таблице 16 представлены размеры некоторых частиц кадмий-полимерного покрытия.

Таблица 16 – размеры некоторых частиц кадмий-полимерного покрытия

№	Область	Значение	Min	Max	Размер, дюйм	Размер, мм	Размер, нм
1	4,2E-04	193,487	124,7	246,37	0,215	4,816	321,0666
2	2,7E-04	174,205	122	229,00	0,14	3,136	209,0666
3	1,8E-04	186,371	136,6	246	0,089	1,9936	132,9066
4	2,2E-04	165,884	113,2	221,03	0,114	2,5536	170,24
5	3,4E-04	186,604	140,6	238,9	0,172	3,8528	256,8533
6	2,2E-04	171,255	87	240,68	0,114	2,5536	170,24
7	2,5E-04	174,058	90	225,35	0,128	2,8672	191,1466
8	7,5E-05	143,522	121,9	173,82	0,038	0,8512	56,74666
9	1,5E-04	152,609	96	197,85	0,079	1,7696	117,9733
10	1,2E-04	142,261	103	179,61	0,064	1,4336	95,57333

Средний размер частиц осаждаемого металла составляет 50-300 нм. Данные значения соответствуют полученным ранее спектрам, а именно – явление плазмонного резонанса, наблюдаемое в пленках, в которых размер частиц металла не превосходит 100 нм.

Таким образом, проведя все вышеописанные испытания, можно сделать вывод, что исследуемые кадмий покрытия, полученные методом совместного электроосаждения, действительно содержат наноразмерные частицы металла, что дает возможность объяснить их особенные свойства по сравнению с полимерным покрытием. По расположению осаждаемых частиц можно сделать вывод, что структура покрытий соответствует матричной статического типа.

### 3.15 Получение пигментированных композиций

Для получения промышленно применимых кадмий-полимерных покрытий необходимо создать пигментированную лакокрасочную систему.

Для определения оптимального состава пигментированной полимерной композиции были приготовлены композиции с различным соотношением пигмент/связующее. Использовалась эмульсия эпоксиаминного аддукта, блокированного изоцианатом, с содержанием сухого остатка 40,2 %; пигментная паста с содержанием полимера 30,45 % и пигмента 27,4 % и дистиллированная вода. Составы композиций с различными соотношениями пигмент/связующее представлены в таблице 17:

Таблица 17 – Составы пигментированных полимерных композиций с различными соотношениями пигмент/связующее

Соотношение пигмент/связующее	$m_{\text{пигм. пасты}}, \text{ Г}$	$m_{\text{эмульсии}}, \text{ Г}$	$m_{\text{дист. воды}}, \text{ Г}$
1 : 3	91,2	117,4	291,4
1 : 4	73	143,7	283,3
1 : 5	61	161	278

На основе данных композиций были получены покрытия методом катодного электроосаждения при напряжении 200 В и времени 120 секунд. Отверждение проводилось в сушильном шкафу при температуре 180 °С в течение 20 минут. Фотографии покрытий, сделанные с помощью микроскопа, представлены на рисунке 34:



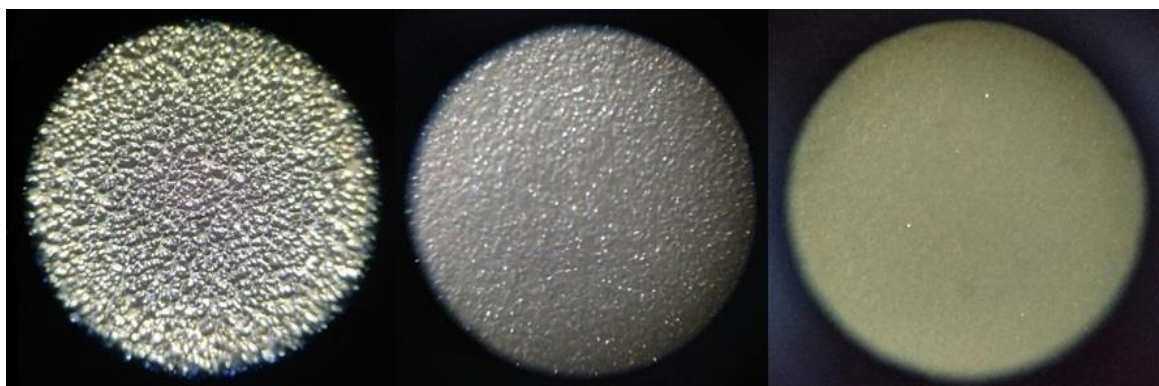


Рисунок 34 – Внешний вид полимерных покрытий, полученных из композиций с различным соотношением пигмент/связующее

Из представленных фотографий видно, что при увеличении количества связующего уменьшается шероховатость покрытия. Благодаря оптимальному балансу компонентов наблюдается гладкое качественное покрытие в случае соотношения 1:5. Поэтому для дальнейших исследований было выбрано именно это соотношение [129].

Следующим этапом стало определение оптимального состава пигментированной Cd-полимерной композиции. Для этого в непигментированную Cd-полимерную композицию с оптимальной концентрацией ионов  $Cd^{2+}$ , выявленной ранее, добавляли различное количество пигментной пасты, постепенно увеличивая концентрацию пигмента в композиции. В данном эксперименте также использовались: эмульсия эпоксиаминного аддукта с блокированного изоцианатом с содержанием сухого остатка 40,2 %; пигментная паста с содержанием полимера 30,45 % и пигмента 27,4 % и дистиллированная вода. А также 15,8 %-ный раствор ацетата Cd. Составы Cd-полимерных композиций с различными соотношениями пигмент/связующее представлены в таблице 18:

Таблица 18 – Составы пигментированных Cd-полимерных композиций с различными соотношениями пигмент/связующее

Соотношение пигмент/связующее	$m_{\text{пигм. пасты}}$ г	$m_{\text{эмульсии}}$ г	$m_{\text{дист. воды}}$ г	$m_{\text{ацетата Cd}}$ г	$C (Cd^{2+})$ , г/л
1 : 7,9	10	186,6	313,4	45	12,8
1 : 6,4	20	186,6	313,4	45	12,6
1 : 5,5	30	186,6	313,4	45	12,4
1 : 4,8	40	186,6	313,4	45	12,15
1 : 4,3	50	186,6	313,4	45	11,95

На основе данных композиций были получены покрытия методом катодного электроосаждения при напряжении 200 В и времени 120 секунд. Отверждение производилось в сушильном шкафу при температуре 180 °С в течение 20 минут. Внешний вид покрытий представлен на рисунке 35:

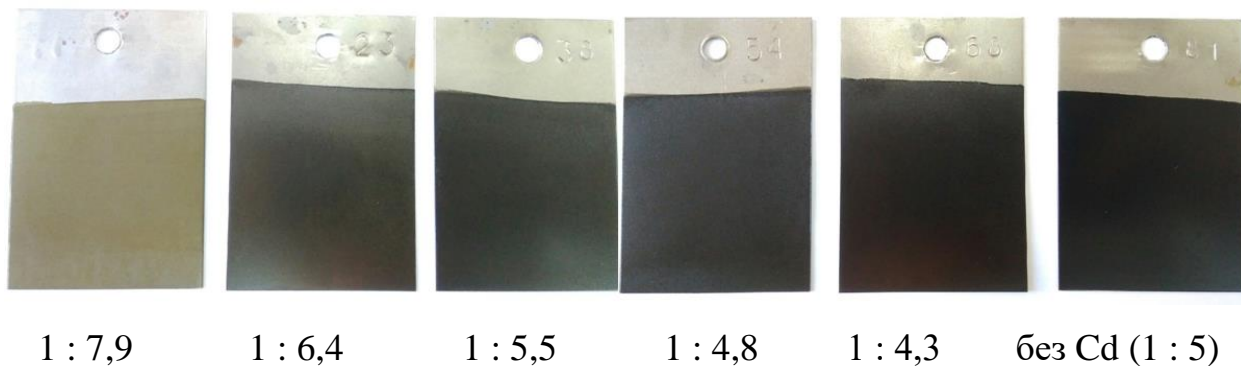


Рисунок 35 – Внешний вид Cd-полимерных покрытий, полученных из композиций с различным соотношением пигмент/связующее

Из представленных фотографий видно, что при увеличении содержания пигмента в композиции покрытия приобретают более равномерный внешний вид и глубокий, насыщенный черный цвет – наиболее приближающийся к цвету полимерного покрытия без кадмия. Исходя из декоративных характеристик полученных покрытий оптимальным соотношением пигмент/связующее было выбрано значение 1 : 4,3.

### 3.16 Определение оптимального времени осаждения пигментированных композиций

Послойное нанесение покрытий позволило провести исследование формирования плёнки в процессе электроосаждения. Исходное предположение, что присутствие кадмия в покрытии повысит его электропроводность, благодаря чему появилась бы возможность получать многослойные покрытия, либо покрытия с большей толщиной методом катодного электроосаждения, не нашло подтверждения.

Ранее было выявлено оптимальное напряжение нанесения для непигментированных композиций – 200 В. Поэтому в данном исследовании использовалась именно эта величина постоянного напряжения.

Было проведено послойное нанесение пигментированных полимерных и кадмий-полимерных композиций для выбора оптимального времени проведения процесса электроосаждения. Каждой разработанной композицией было окрашено не менее 3 пластинок при постоянном напряжении 200 В и различном времени при температуре ванны 34 °С. Отверждение производилось в сушильном шкафу при 180 °С в течение 20 мин. Результаты представлены в таблице 19. Графические изображения экспериментальных данных представлены на рисунке 36.

Таблица 19 - Масса пигментированных полимерных и металл-полимерных покрытий в зависимости от различного времени нанесения

Время нанесения $\tau$ , с	Удельная масса полимерных покрытий, $\text{г}/\text{м}^2$	Удельн. масса Cd-полимер. покрытий, $\text{г}/\text{м}^2$				
		10 г (1:7,9)	20 г (1:6,4)	30 г (1:5,5)	40 г (1:4,8)	50 г (1:4,3)
10	0,3586	0,3431	0,3289	0,3232	0,3175	0,3109

Время нанесения $\tau$ , с	Удельная масса полимерных покрытий, $\text{г}/\text{м}^2$	Удельн. масса Cd-полимер. покрытий, $\text{г}/\text{м}^2$				
		10 г (1:7,9)	20 г (1:6,4)	30 г (1:5,5)	40 г (1:4,8)	50 г (1:4,3)
30	0,3721	0,3612	0,3548	0,3448	0,3382	0,3341
45	0,3784	0,3681	0,3674	0,3579	0,3475	0,3366
90	0,3872	0,3792	0,3669	0,3614	0,3553	0,3376
120	0,3957	0,3808	0,3693	0,3599	0,3538	0,3425
150	0,3979	0,3823	0,3702	0,3603	0,3545	0,3431
180	0,3994	0,3829	0,3723	0,3609	0,3549	0,3445

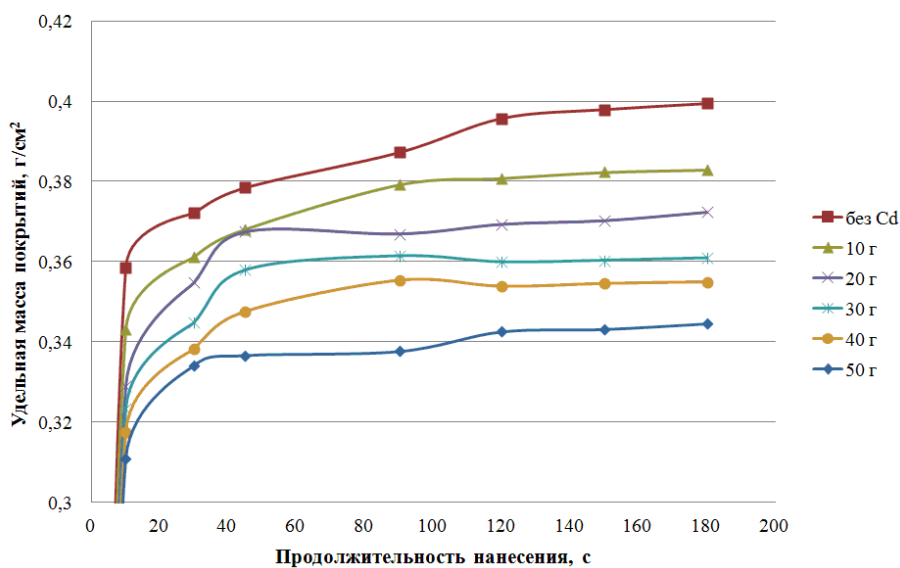


Рисунок 36 - Зависимость массы пигментированных полимерного и металл-полимерного покрытий от времени электроосаждения при постоянном напряжении 200 В

Из рисунков видно, что с увеличением добавки ацетата кадмия снижается масса получаемых покрытий. Стоит отметить, что модифицированные

покрытия, в отличие от полимерного, набирают массу в первые 40 секунд, после чего она остаётся практически неизменной.

Такое поведение ЛКМ может быть связано со структурно-механическими особенностями электроосажденного осадка, который в данных условиях формирует наиболее плотную и упорядоченную трёхмерную структуру, тем самым изолируя поверхностный слой металла.

Для проведения дальнейших испытаний были выбраны пластины с оптимальным временем нанесения 120 с.

### 3.17 Выбор оптимального напряжения нанесения

Следующим этапом работы стало определение оптимального напряжения электроосаждения композиций. Для этой цели каждой разработанной композицией было окрашено не менее 3 пластинок в потенциостатическом режиме в течение 120 с при температуре ванны 34 °С. Отверждение производилось в сушильном шкафу при 180 °С в течение 20 мин. По окончании испытаний были получены результаты, представленные в таблице 20 и на рисунке 37.

Таблица 20 - Масса пигментированных полимерных и металл-полимерных покрытий в зависимости от различного напряжения нанесения

Напряжение нанесения U, В	Удельная масса полимерных покрытий, г/м <sup>2</sup>	Удельн. масса Cd-полимер. покрытий, г/м <sup>2</sup>				
		10 г (1:7,9)	20 г (1:6,4)	30 г (1:5,5)	40 г (1:4,8)	50 г (1:4,3)
100	0,056	0,0551	0,0404	0,051	0,0422	0,0432
120	0,0621	0,0536	0,0477	0,0508	0,0468	0,047
140	0,0634	0,0582	0,0542	0,0503	0,0524	0,0496
160	0,0738	0,0638	0,0629	0,0581	0,0592	0,0562

Напряжение нанесения U, В	Удельная масса полимерных покрытий, г/м <sup>2</sup>	Удельн. масса Cd-полимер. покрытий, г/м <sup>2</sup>				
		10 г (1:7,9)	20 г (1:6,4)	30 г (1:5,5)	40 г (1:4,8)	50 г (1:4,3)
180	0,0782	0,0722	0,0667	0,0633	0,0607	0,0591
200	0,0879	0,0779	0,0746	0,0736	0,072	0,0692
220	0,1158	0,1028	0,0924	0,0898	0,0914	0,086

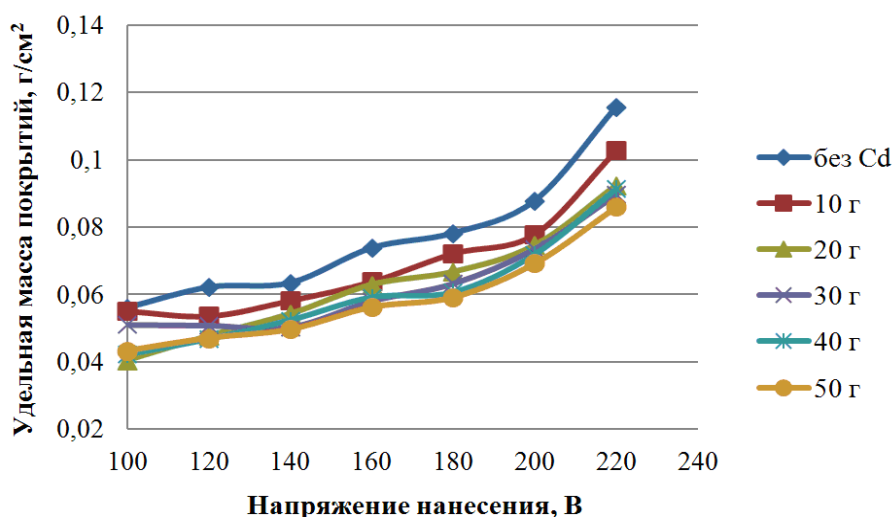


Рисунок 37 - Зависимость массы пигментированных полимерного и металл-полимерного покрытий от напряжения электроосаждения при постоянном времени 120 с

Из представленной выше зависимости очевидно, что оптимальным интервалом напряжений в процессе электроосаждения модифицированных кадмием композиций является 180–200 В. Покрытия, полученные в этом режиме обладают оптимальной толщиной и хорошим качеством, то есть имеют ровную, гладкую поверхность без кратеров и прочих дефектов. Стоит отметить, что напряжение переосаждения выше оптимальных значений на 20–40 В, что

также согласуется с методом выбора оптимального напряжения для электроосаждения, описанным в литературе. В дальнейшем все физико-химические испытания покрытий проводились на образцах, полученных в режиме оптимального напряжения 200 В.

### 3.18 Определение физико-механических свойств пигментированных покрытий

Для выбора оптимальной добавки пигментной пасты в Cd-полимерную композицию в дополнение к исследованию внешнего вида покрытий с различным соотношением неорганической и органической частей были проведены также физико-механические исследования по методикам, регламентированным ГОСТ. Полученные результаты представлены в таблице 21:

Таблица 21 – Физико-механические характеристики пигментированных покрытий

Характеристика	Полимерное покрытие	Cd-полимерное покрытие				
		10 г (1:7,9)	20 г (1:6,4)	30 г (1:5,5)	40 г (1:4,8)	50 г (1:4,3)
Толщина, мкм ГОСТ 31993-2013 (ISO 2808:2007)	13,75	11,75	11,3	10,6	9,8	6,9
Адгезия, балл ГОСТ 31149-2014 (ISO 2409:2013)	0	0	0	0	0	0
Прочность при ударе, кг*с/см ГОСТ Р 53007-2008	100	100	100	100	100	100

Твёрдость по карандашу ГОСТ Р 54586-2011 (ISO 15184:1998)	6H	6H	7H	8H	9H	10H
Прочность при изгибе, мм ГОСТ 31974-2012	1	1	1	1	1	1

Из представленных результатов можно сделать вывод, что все покрытия имеют очень хорошие характеристики. Значения адгезии и прочности при ударе и изгибе не отличаются у разных покрытий, однако их можно сравнить по твердости: самую высокую твердость имеет Cd-полимерное покрытие с соотношением 1 : 4,3 при наименьшей толщине. Таким образом, исследование физико-механических характеристик подтвердило выбор добавки пигментной пасты 50 г (соотношения 1 : 4,3) в качестве оптимальной для пигментированной Cd-полимерной композиции.

Ниже приведена сводная таблица (таблица 22) физико-механических свойств непигментированных и пигментированных покрытий, полученных при оптимальных параметрах нанесения.

Таблица 22 – Сравнение свойств покрытий, полученных при оптимальных параметрах

Характеристика	Непигментированные Пк		Пигментированные Пк	
	полимерное	Cd-полимерное	полимерное	Cd-полимерное
Толщина, мкм ГОСТ 31993-2013 (ISO 2808:2007)	24	9,3	13,75	6,9
Адгезия, балл ГОСТ 31149-				



2014 (ISO 2409:2013)	0	0	0	0
Прочность при ударе, кг*с/см ГОСТ Р 53007-2008	70	100	100	100
Твёрдость по карандашу ГОСТ Р 54586-2011 (ISO 15184:1998)	3H	5H	6H	10H
Прочность при изгибе, мм ГОСТ 31974-2012	1	1	1	1

Приведенные физико-механические характеристики показывают, что добавление пигмента снижает толщину покрытий и при этом увеличивает их твердость, что подтверждает знание о том, что пигмент с частицами чешуйчатой формы, в частности сажа, способствует улучшению прочностных характеристик ЛКП.

### **3.19 Определение оптимальной температуры отверждения пигментированных композиций**

Для определения оптимальной температуры термоотверждения пигментированных композиций использовали метод ДСК. Для экспериментов были подготовлены образцы следующим образом:

- на стальные пластинки были нанесены покрытия при оптимальных условиях;
- после высыхания неотвержденные покрытия были аккуратно сняты с подложки в виде порошка;
- далее после взвешивания тиглей порошки пигментированных полимерного и кадмий-полимерного покрытий были помещены в них, взвешены еще раз и плотно закрыты;

- после всех подготовительных процедур тигли были направлены на ДСК.

Измерения проводили со скоростью нагрева 10 град/мин. Результаты измерений, полученные методом дифференциально-сканирующей калориметрии, представлены на рисунке 38.

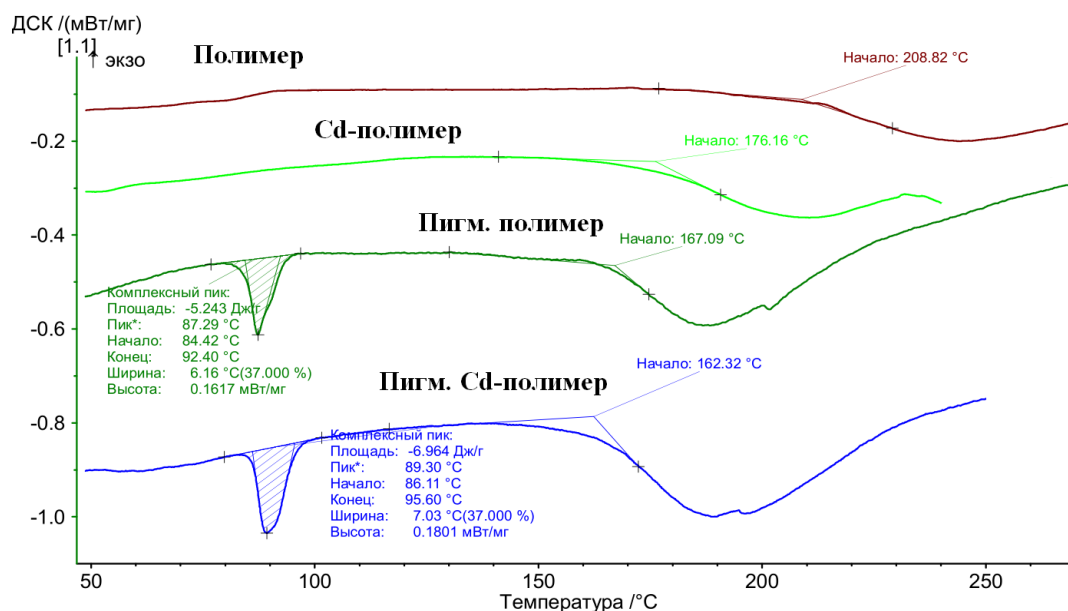


Рисунок 38 – Результаты исследований ДСК для непигментированных и пигментированных покрытий

Из представленных зависимостей видно, что температура начала отверждения образцов снижается при добавлении пигмента и кадмия в композицию. Разница температур отверждения непигментированного полимерного покрытия и пигментированного Cd-полимерного составляет более 40 °C, что может быть связано с каталитическим действием пигмента и кадмия на процессы образования трёхмерной сетки. Видно, что оптимальная температура термоотверждения кадмий-полимерной пигментированной композиции соответствует температуре отверждения полимерной пигментированной системы и составляет 180° C.

### 3.20 Коррозионные испытания в камере соляного тумана

Метод, выбранный для исследования коррозионных свойств, заключается в определении защитных свойств покрытий после нахождения в камере соляного тумана обеспечивающей непрерывное распыление раствора хлористого натрия с концентрацией конденсата  $(50 \pm 5)$  г/дм<sup>3</sup>. На рисунке 39 представлены фотографии после испытаний в течение 720 часов.



Полимерное покрытие

Кадмий-полимерное покрытие

Рисунок 39 – Внешний вид металлических изделий с пигментированными покрытиями после 720 часов в камере соляного тумана

По окончании испытаний детали, окрашенные полимерной композицией, не поддались раскручиванию, а окрашенные кадмий-полимерной – сохранили свою функцию, гайка легко откручивалась от болта. Данное испытание доказывает улучшенную коррозионную стойкость кадмий-полимерных покрытий по сравнению с полимерными.

### 3.21 Разработка заявки на изобретение получения методом катодного электроосаждения металлополимерных кадмий-содержащих лакокрасочных покрытий с повышенной коррозионной стойкостью

На композицию для получения методом катодного электроосаждения металлополимерных кадмий-содержащих лакокрасочных покрытий с

повышенной коррозионной стойкостью была подана заявка на получение патента. Изобретение относится к области химической технологии и может быть использовано для получения методом катодного электроосаждения металлополимерных лакокрасочных покрытий на резьбовых металлоизделиях с высокой коррозионной стойкостью в морской атмосфере.

Известны составы и композиции для электролитического (гальванического) осаждения кадмия, широко и эффективно применяемые для защиты стали в морской воде и морской атмосфере. Это связано с тем, что в растворах, содержащих хлориды, кадмий, несмотря на близость электродных потенциалов, является анодом по отношению к железу, что обеспечивает эффективную электрохимическую защиту и, по сравнению с другими металлами, обладает большей химической устойчивостью в данных условиях [130]. Высокая пластичность кадмия создает непревзойденные условия для полной затяжки всех резьбовых соединений, что делает такие покрытия незаменимыми для металлоизделий, особенно эксплуатирующихся в агрессивной морской среде [131].

Электролитическое кадмирование традиционно проводится в цианистых электролитах [132], например Состав №2 (Карта №31 ГОСТ 9.305) выбранный в качестве прототипа. Однако эти электролиты отличаются всеми недостатками, присущими цианистым электролитам - непостоянством состава вследствие разложения цианидов и ядовитостью. Недостатком таких составов и композиций, а также технологией их нанесения является то, что водорастворимые соединения кадмия обладают высокой токсичностью, канцерогенным действием и являются опасными для живых организмов. Поэтому в настоящее время ищут пути замены гальванического кадмиевого покрытия и/или методы предотвращения выделения кадмия в окружающую среду. Это происходит за счет замены гальванического кадмирования на цинкование, как, например, указано в пат. RU №2177055, или за счет

уменьшения концентрации кадмия при использовании смешанных электролитов, например, кадмий-кобальтовых (пат. RU №2334833), кадмий-железных (пат. RU №2334832) и кадмий-никелевых, (пат. RU №2333295), или создания многослойных систем, включающих нижний кадмиевый слой, получаемый методом электролитического (гальванического) осаждения, и верхние полимерные слои различного состава, как указано, например, в пат. US №3977839 А (США).

Традиционным способом получения защитных покрытий с высокими коррозионными свойствами является получение многослойных полимерных лакокрасочных покрытий, что особенно широко распространено в окраске кораблей [133]. Такие лакокрасочные покрытия обладают коррозионной стойкостью в камере соляного тумана (ГОСТ 30630.2.5-2013, метод 215-1.2.1) до 1000 часов. Однако процесс нанесения таких многослойных покрытий требует длительного времени, а также не применим для резьбовых соединений из-за большой толщины и разнотолщинности, обуславливаемой особенностями технологии получения таких покрытий. Покрытия на резьбовых металлоизделиях должны быть очень тонкими и равномерными, чтобы не изменять геометрические размеры резьбы. Кроме того, покрытие должно иметь высокую адгезию к металлу в целях обеспечения низкого коэффициента трения и защиты от коррозии.

Известен метод окраски электроосаждением из водоразбавляемых лакокрасочных материалов— олигомерных полиэлектролитов, который широко используется в промышленности для получения грунтовочных и однослойных покрытий. Повсеместному внедрению данного метода способствуют такие важные особенности, как низкий расход лакокрасочного материала, гарантированная воспроизводимость качества покрытий, экологическая, взрыво- и пожаробезопасность благодаря использованию водоразбавляемых материалов, которые характеризуются практически нулевым уровнем

содержания летучих органических веществ (VOC), опасных загрязнителей воздуха (HAP) и отвечают требованиям экологической безопасности практически любой страны мира. Данный процесс получения покрытий может быть полностью автоматизирован, что позволяет создать замкнутый безотходный техпроцесс. Получаемые методом электроосаждения олигомерных полиэлектролитов покрытия обладают высокими показателями коррозионной стойкости, составляющими для катодных покрытий, полученных на фосфатированной металлической поверхности, до 1280 часов в камере соляного тумана (ГОСТ 30630.2.5-2013, метод 215-1.2.1). [20]. Данный метод позволяет получать тонкие (8-25 мкм), равномерные покрытия на изделиях любой конфигурации, включая резьбовые соединения. Для катодного электроосаждения используются полимерные лакокрасочные композиции на основе олигомерных полиэлектролитов, в частности, эпоксиаминные аддукты модифицированные различными изоцианатами [134].

Одним из направлений метода катодного электроосаждения олигомерных полиэлектролитов является комбинация его с гальваническим процессом, что позволяет получать металлополимерные покрытия из смешанного электролита. Например, так были получены никель-полимерные (пат. RU №2593063), цинк-полимерные (пат. RU №26383730) и медь-полимерные покрытия (пат. RU №2613798), обладающие ценным комплексом свойств, включая высокие антикоррозионные свойства.

Технической задачей предлагаемого изобретения является создание композиции, которая позволит получать равномерные и тонкие металлополимерные покрытия на резьбовых металлоизделиях, которые по показателям коррозионной стойкости в морской атмосфере превосходят гальванические кадмиевые покрытия, получаемые из цианистого электролита.

Поставленная задача решается путем создания композиции включающей лакокрасочный материал для катодного электроосаждения, состоящий из

эмульсии пленкообразователя - эпоксиаминного аддукта, модифицированного толуилендиизоцианатом с молекулярной массой 1700-2500 а.е.м., и пигментной пасты черного цвета; уксусную кислоту и водный раствор ацетата кадмия при следующем содержании компонентов, указанном в Таблице 23:

Таблица 23. Содержание компонентов композиции для получения методом катодного электроосаждения металлополимерных кадмий-содержащих лакокрасочных покрытий

№	Компонент композиции	Масс.%
1	Лакокрасочный материал для катодного электроосаждения	34 $\pm$ 2
2	Уксусная кислота (100%)	0,4 $\pm$ 0,1
3	Ацетат кадмия х.ч. (100%)	4,5–5,5
4	Деминерализованная вода с электропроводностью не выше 20 мкСм/см	Остальное до 100

Композицию для получения металлополимерных кадмий-содержащих лакокрасочных покрытий готовят следующим образом:

- 1) Ванну электроосаждения наполовину заполняют свежей деминерализованной водой с электропроводностью не выше 20мкСм/см. С помощью системы перемешивания в ванне устанавливают движение воды средней интенсивности (без образования бурунов и водоворотов).
- 2) Затем при перемешивании добавляют в ванну электроосаждения уксусную кислоту (100%) из расчета 3–5 мл кислоты на 100 л рабочего объема ванны и измеряют рН, который должен быть в пределах от 5 до 5,5.
- 3) В ванну электроосаждения при перемешивании добавляют эмульсию пленкообразователя - эпоксиаминный аддукт, модифицированный толуилендиизоцианатом с молекулярной массой 1700-2500 а.е.м., в количестве 25–29 г на 100 л рабочего объема ванны, а затем требуемое количество пигментной пасты черного цвета в количестве 6–7 г на 100 л рабочего объема

ванны. Осуществляют циркуляцию раствора в ванне электроосаждения в течение 30–120 минут.

4) Предварительно приготовленный водный раствор ацетата кадмия с концентрацией 10 г/л при перемешивании медленно добавляют в ванну электроосаждения в количестве 45–55мл на 100 л рабочего объема ванны электроосаждения и осуществляют циркуляцию раствора в течение 60–120 минут.

5) В ванну электроосаждения добавляют деминерализованную воду с электропроводностью не выше 20 мкСм/см до рабочего объема. Уровень зеркала раствора в ванне электроосаждения должен быть на 100–200 мм ниже бортов ванны электроосаждения. Осуществляют циркуляцию готовой композиции в течение 6–10 часов.

Композицию наносят методом катодного электроосаждения на стальные подложки (изделия) после окончания последнего цикла перемешивания. Стальные подложки (изделия) предварительно подготавливают к нанесению в соответствии с одной из схем №4–7 таблицы №3 ГОСТ 9.402-2004.

Технология получения металлополимерного кадмий-содержащего покрытия одностадийная и заключается в погружении стальных подложек (изделий) в ванну электроосаждения с указанной композицией при  $pH = 5-5,5$  и температуре  $25-32^{\circ}C$  при одновременном воздействии постоянного электрического тока с напряжением 160–180В в течение 100–150 секунд. После извлечения из ванны электроосаждения стальные подложки (изделия) с нанесенным покрытием промывают деминерализованной водой с электропроводностью не более 50 мкСим/см и подвергают термоотверждению в конвективной печи при  $T=170-200^{\circ}C$  в течение 25–30 минут.

В Таблице 24 представлены примеры составов композиции, а в Таблице 25 представлены свойства покрытий, полученных на стальных подложках -



пластинках из стали 08КП (ГОСТ 1050-88) из композиции с различным соотношением компонентов при указанных выше условиях.

Таблица 24. Состав композиций (мас.%)

Компоненты	№ композиции						
	1	2	3	4	5	6	7
Лакокрасочный материал для катодного электроосаждения, состоящий из эмульсии пленкообразователя - эпоксиаминного аддукта, модифицированного толуилендиизоцианатом с молекулярной массой 1700-2500 а.е.м., и пигментной пасты черного цвета	34±2	34±2	34±2	34±2	34±2	34±2	34±2
Уксусная кислота (100%)	0,4±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1
Ацетат кадмия х.ч. (100%)	3,5	4	4,5	5	5,5	6	6,5
Деминерализованная вода с электропроводностью не выше 20 мкСм/см	Остальное до 100	Остальное до 100	Остальное до 100	Остальное до 100	Остальное до 100	Остальное до 100	Остальное до 100

Таблица 25. Свойства полученных металлополимерных кадмий-содержащих лакокрасочных покрытий

№ образца из табл.2	Внешний вид покрытия (ГОСТ 9.032-74)	Толщ-на, мкм (ГОСТ Р 51694-2000)	Адгезия, балл, (ГОСТ 31149-2014)	Прочность при изгибе, мм (ГОСТ 31974-2012)	Сопротивление удару, кг*с/см (ГОСТ Р 53007-2008)	Твердость покрытия, ус.ед. (ГОСТ Р 52166-2003)	Коррозионные испытания, часы (ГОСТ 30630.2.5-2013, метод 215-1.2.1)
1	Однородное гладкое	15-18	0	1	80	7Н	1000

	матовое покрытие с золотистым оттенком без кратеров, морщин и посторонних включений IV класса						
2	-/-	11-13	0	1	100	8Н	>1000
3	-/-	9-12	0	1	100	8Н	>1000
4	-/-	8-11	0	1	100	9Н	>1000
5	-/-	8-10	0	1	100	9Н	>1000
6	Темно-желтоватое покрытие с точечными дефектами	6-8	0	1	100	10Н	720
7	Покрытие неравномерное, имеющее разнооттеночность и многочисленные дефекты	5-8	0	1	80	10Н	168

Из таблицы 25 видно, что покрытия с наилучшими и оптимальными свойствами формируются при содержании в композиции ацетата кадмия в пределах от 4,5 до 5,5 в перерасчете на 100% по сухому остатку (составы композиции 3,4 и 5).

Образцами для сравнения свойств полученных металлополимерных кадмий-содержащих лакокрасочных покрытий служат покрытия, полученные из:

- цианистого электролита (Состав №2, Карта №31 ГОСТ 9.305) (прототип);
- стандартной системы покрытия для надводного борта выше переменной ватерлинии: 1 слой грунтовки ВЛ-02 (ГОСТ 12707-77) +2 слоя эмали ПЭ-141 (ТУ 2312-225-56271024-2012) [Дринберг А.С.,Калинская Т.В, Уденко И.А. Технология судовых покрытий. М. –ЛКМ-пресс. 2016. 397-399 С.].

В качестве стальных подложек (изделий), на которых наносились покрытия, использовались резьбовые металлоизделия - стальные болты М16 (ГОСТ 7798-70).

Свойства металлополимерных кадмий-содержащих лакокрасочных покрытий в сравнении с образцами приведены в таблице 26.

Таблица 26. Сравнительные свойства полученных металлополимерных кадмий-содержащих лакокрасочных покрытий

Тип покрытия	Внешний вид покрытия (ГОСТ 9.032-74)	Толщина, мкм (ГОСТ Р 51694-2000)	Коррозионные испытания, часы (ГОСТ 30630.2.5-2013, метод 215-1.2.1)	Проверка резьбы предельными резьбовыми калибрами (скобами) по ГОСТ 16775
Гальваническое покрытие из цианистого электролита (Состав №2, Карта №31 ГОСТ 9.305)	Однородное гладкоематовое покрытие с серебристо-серого цвета с радужным оттенком	6-9	480	Проходит по классу точности В (ГОСТ Р ИСО 4759-1-2009)
Система ЛКП: ВЛ-02 + ПЭ-141 (из [4])	Однородная гладкая без расслаивания, оспин, потёков, морщин и посторонних включений поверхность II класса	60-95	720	Не проходит
3 (из табл.2)	Однородное гладкое матовое покрытие с золотистым оттенком без кратеров, морщин и посторонних включений	9-12	>1000	Проходит по классу точности В (ГОСТ Р ИСО 4759-1-2009)

	IV класса			
4 (из табл.2)	-/-	8-11	>1000	Проходит по классу точности В (ГОСТ Р ИСО 4759-1-2009)
5 (из табл.2)	-/-	8-10	>1000	Проходит по классу точности В (ГОСТ Р ИСО 4759-1-2009)

Как следует из данных Таблицы 4, заявляемая композиция позволяет получать покрытия на резьбовых металлоизделиях, превосходящие по показателям коррозионной стойкости в морской атмосфере гальванические кадмиевые покрытия, получаемые из цианистого электролита, при этом покрытия являются равномерными и тонкими в отличие от многослойных лакокрасочных покрытий, применяемых для окраски кораблей.

По результатам рассмотрения заявки было получено положительное решение и выдан патент на изобретение № 2674529 от 11.12.2018 (приоритет от 17.09.18г). (Приложение А)

Разработанной композицией была проведена окраска опытной партии метизов на предприятии ООО «Альфа Энерго» ( 117624, г. Москва, ул. Скобелевская, а/я ИНН 107705902522, ОГРН 1097746709059)

Акт получения и протокол испытания приведены в Приложении Б.

## ВЫВОДЫ

1. Получены кадмий-полимерные покрытия при совместном электроосаждении аминосодержащего полимерного электролита и ацетата кадмия на катоде. Определен оптимальный состав композиций и условия совместного электроосаждения для получения кадмий-полимерных покрытий хорошего качества.
2. С помощью современных методов физико-химического анализа установлен механизм электроосаждения и формирования кадмий-полимерного покрытия. Доказано, что осаждение кадмия протекает в первоначальный момент времени, поэтому кадмий сосредотачивается у подложки, образуя с металлом протекторную пару.
3. Показано, что в процессе совместного электроосаждения полимерных электролитов и ионов кадмия из общего раствора происходит электровосстановление ионов металла, которые стабилизируются полимерным электролитом в прикатодном пространстве и входят в состав покрытия в виде кластеров наноразмерных частиц кадмия.
4. Доказано, что введение кадмия в структуру покрытия увеличивает степень сшивки полимерного плёнкообразующего, что подтверждается уменьшением температуры начала отверждения, а также рассчитанной величиной молекулярной массы отрезка цепи.
5. Установлено, что кадмий-полимерные покрытия при сохранении хорошей адгезии и эластичности превосходят полимерные покрытия по твердости и прочности и обладают в 1,5 раза большей по отношению к полимерным покрытиям, но несколько уступают гальваническим кадмиевым покрытиям по коррозионостойкости.
6. Разработана композиция для получения кадмий-полимерных покрытий методом катодного электроосаждения с увеличенной коррозионной стойкостью. Проведена окраска опытной партии метизов. На состав композиции получен патент РФ.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: учебное пособие для вузов. Л.: Химия, 1981. 352 с.
2. Крылова И.А., Квасников М.Ю. Окраска методом электроосаждения на рубеже веков. // ЗАО «ОНТК-94» Лакокрасочные материалы и их применение. 2001, № 4, с. 10-31
3. Квасников М.Ю., Романова О.А., Уткина И.Ф., Смирнов К.Н., Киселёв М.Р., Королёв Ю.М., Крылова И.А., Антипов Е.М., Силаева А.А. Получение металлополимерных покрытий совместным электроосаждением на катоде полимерных электролитов и металлов. Высокомолекулярные соединения. сер. А, 2015. том 57, №4, С.361-367.
4. Krylova I.A. Painting by electrode position on the eve of 21<sup>st</sup> century // Progress in Organic Coating. 2001. P.120-131.
5. Верхованцев В. В. Новые ЛКМ // Лакокрасочные материалы и их применение .1991. № 5. С. 4-7.
6. Величко А.И., Дворниченко Г.А. Теория и практика окрашивания электроосаждением из водоразбавляемых лакокрасочных композиций. К.: Укр. Изд. Центр. 2004. 320 с.
7. Krylova I.A. Progress in Organic Coatings /2001. V.42, p.119-131
8. Крылова И.А., Квасников М.Ю. Современное состояние и перспективы развития метода окраски электроосаждением водоразбавляемых ЛКМ. // ЗАО «ОНТК-94» Промышленная окраска. 2008, № 4, с. 120-143.
9. Крылова И. А., Коган Н.Д., Ратников В.Н. Окраска электроосаждением. М.: Химия, 1982. 248 с.
10. Дринберг А.Я., Гуревич Е.С., Тихомиров А.В. Технология неметаллических покрытий. М., Госхимиздат. 1957. - 588 с.

11. Krylova I.A., Zubov P.I. Formation and properties of coatings produced by electrodeposition of paints. // Progress in Organic Coatings. 1984. - v.12.№2. – С. 14-96.
12. Окрашивание электроосаждением [Электронный ресурс]. URL: [http://lkmka.ru/publ/nanesenie\\_lakokrasochnykh\\_materialov/process\\_okrashivania/okrashivanie\\_metodom\\_ehlektoosazhdenija/14-1-0-40](http://lkmka.ru/publ/nanesenie_lakokrasochnykh_materialov/process_okrashivania/okrashivanie_metodom_ehlektoosazhdenija/14-1-0-40) Дата обращения (20.03.16).
13. Шабельский В. А., Мышленникова В. А. Окрашивание методом электроосаждения. Технология и оборудование процесса. Л.: Химия, 1983. 142 с.
14. Яковлев А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: учебное пособие для вузов. СПб.: ХИМИЗДАТ, 2010. 446 с.
15. Квасников М.Ю., Павлов А.В., Силаева А.А., Варанкин А.В., Антипов Е.М., Киселев М.Р. , Крылова И.А., Королев Ю.М. Свойства металлополимерных покрытий, получаемых совместным электроосаждением на катоде полиэлектролита и металлов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016.- т.52 - №6 - С.640-649.
16. Дринберг А.Я., Гуревич Е.С., Тихомиров А.В. «Технология неметаллических покрытий.» – М., «Госхимиздат», 1957. -588 с.
17. Rheineck A.E., Usmani U.M., J. Paint Technol., 1969, v. 41, №538, p. 597-599.
18. Giboz I.P., Lahaye J., J. Paint Technol., 1970, v. 42, №545, p. 341-343; №548, p. 501-504; 1971.
19. Smith G., May C. Epoxy Resin. Washington, D.C., 1970, 230 p.
20. Saatweber D., Vollmert B., Angew. Macromol. Chem., 1970, Bd. 10, S. 147-154.
21. НакамураЕ. «Дэнкикагаку.», 1968, v. 38, №1, p. 278-283.
22. Elinger M.L., Paint Manufact., 1968, v. 38, №3, p. 75-76, 79-80.

23. Zusammenarbeit der Firmen Glidden (Cleveland, Ohio, USA) mit Ford Motor Corp. (Detroit, Michigan, USA) A. Gilchrist: Electrodeposition, Metal Prod. Magazine 1964 (February).
24. Э.М. Натансон, М.Т. Брык, “Металлополимеры”, Усп. хим., 41:8 (1972), 1465–1493.
25. Akzo Nobel Resins, Specialty Resins, (2001), REC 97014.
26. Akzo Nobel Resins, Specialty Resins, (2001), REC 99004.
27. H. Kittel (Herausgeber K.-D. Ledwoch): Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Band 3, Bindemittel fuer wasserverdunnbare Systeme Band 2, 2. Aufl., Hirzel Verlag (2001) S. 49-51.
28. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур, Москва, 2007, 237 стр. С.189-197.
29. Зелиско П. М., Бутов А. Г. Крылова И. А.. Барашков С. С., Квасников М. Ю. Линия окраски радиаторов, сочетающая электроосаждение и нанесение порошковых ЛКМ // Промышленная окраска. 2007. №6. С. 12-15.
30. Квасников М. Ю., Точилкина В. С., Рудковская Л. А., Крылова И. А., Павлихин С. Е. Современное состояние и перспективы развития метода окраски электроосаждения водоразбавляемых ЛКМ // Промышленная окраска. 2008. № 4. С.6-11.
31. Квасников М. Ю., Крылова И. А., Киселев М. Р., Камедчиков А. В., Точилкина В. С. Наноразмерная структура лакокрасочных покрытий, получаемых методом электроосаждения //Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. № 11. С. 30-32.
32. Квасников М. Ю., Крылова И. А. Фторсодержащие лакокрасочные композиции для катодного электроосаждения: Докл.1-го научно-технического конгресса «Лакокрасочная промышленность: приоритеты развития» -Интерлакокраска-2009. Москва: 2009. С.56-57.



33. Розенфельд И.Л., Рубенштейн Ф.И. «Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями.» -М., «Химия», 1987 - 224 с.
34. «Лакокрасочные покрытия.» Под ред. Х.В. Четфилда. - М., «Химия», 1968. - 640 с.
35. Мюллер Б. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур - М.: ООО "Пейнт-Медиа", 2007.-192 с.
36. Ламбурн Р. Лакокрасочные материалы и покрытия. Теория и практика. – 1991. – 7 с.
37. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 352 с.
38. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. М.:Бином, 2008, 365 с.
39. Piotr Rytlewski Laser-assisted metallization of composite coatings containing copper(II) acetylacetonate and copper(II) oxide or copper(II) hydroxide // Surface and Coatings Technology Vol. 259, Part C, 2014, P. 660-666.
40. Крылова И.А., Коган Н.Д., Ратников В.Н. Окраска электроосаждением. М.: Химия, 1982. 248 с.
41. Федотьев Н.П. и др. Прикладная электрохимия. Л.: ГОСХИМИЗДАТ, 1962. 640 с.
42. Гинберг А.М. Гальванотехника. Л.: СУДПРОМГИЗ, 1956. 188 с.
43. Кузнецов А.К., Захаров И.М., Лабораторный практикум по курсу «Физико-химия полимеров». 2007. - С 49-53.
44. Лукомский. Ю.Я., Гальванические и лакокрасочные покрытия на алюминии и его сплавах/ Ю.Я. Лукомский, В.К. Горшков, П.Б. Разговоров; под общ. ред. проф. П.Б. Разговорова; ГОУ ВПО Иван. гос. хим.- технол. ун-т. – Иваново, 2010 – 145 с.
45. Бренер Л.Г. и др. Осаждение полимерных покрытий. М.: Химия, 1989. 98 с.

46. Кабанов В.А. Практикум по высокомолекулярным соединениям Москва, Химия. 1985. - 224 с.
47. Верховланцев В.В. Водные краски на основе синтетических полимеров. М.: Химия, 1968, 200 с.
48. Спасов В.А., Крылова И.А., Гисин П.Г. «Новое в технике и технологии лакокрасочных покрытий» М., НИИТЭХИМ, 1971, №1, с. 5-19.
49. Ваграмян, А.Т. Физико-механические свойства электролитических осадков/ А.Т. Ваграмян, Ю.С. Петрова. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1960. – 177 с.
50. Small P.A.J. Appl. Chem. – 1953. - v. 3, №2. - p. 71-80.
51. Gardon J.L. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. V. 3. N.Y., London, Sydney, Interscience Publ. – 1965. - p. 853-862.
52. Fedors R.F. Polymer Eng. a. Sci. 1974. - v. 14, № 6. - p. 472.
53. Тагер А. А. подред. А. А. Аскадского. - М. : Научный мир. 2007. - 573 с.
54. Яковлев, А. Д., Е. В. Хомко. Способы нанесения и отверждения лакокрасочных покрытий : учеб. пособие; СПбГТИ(ТУ). Каф. хим. технологии орган. покрытий. - СПб., 2010. - 115 с.
55. Шабельский, В. А., В. А. Мышленникова. Окрашивание методом электроосаждения : технология и оборудование процесса - Л. : Химия, 1983. - 142 с.
56. Барабанов В.П., Вяселева Г.Я., Торсуев Д.М., Коноплева А.А. Особенности электрохимических стадий формирования защитных полимерных покрытий. Журнал прикладной химии. 1987, Т.60. № 4, с. 890-895.
57. Дейнега Ю.Ф., Ульберг З.Р. Электрофоретические композиционные покрытия. М.: Химия, 1989. 287 с.
58. Вайнер Я.В., Дасоян М.А. Технология электрических покрытий. Л.: Машиностроение, 1962. 462 с.
59. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. Часть 3. Практикум и задачи 1977. - 136 с.

60. Воюцкий С. С., Растворы высокомолекулярных соединений, 2 изд., М., 1960. – 132 с.
61. Вайнер Я.В., Дасоян М.А. Технология электрохимических покрытий. - Л.: Машиностроение. Ленингр. Отд., 1962. – с. 173 – 176.
62. Бахвалов, Г.Т. Коррозия и защита металлов/ Г.Т. Бахвалов, А.В. Турковская. – М.: Металлургиздат, 1947. – 213 с.
63. Тодт, Ф. Коррозия и защита от коррозии/ Ф. Тодт; под редакцией канд. хим. наук Н.Н Милютин. – Ленинградское отделение: Изд-во «Химия», 1967. – 374 с.
64. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М.: Высш. шк., 1975. 568 с.
65. Вячеславов П. М. Электролитическое осаждение сплавов. М., Л.: Машиностроение, 1977. 92 с.
66. Кубасов В. Л., Зарецкий С. А. Основы электрохимии. М.: Химия, 1976. 184 с.
67. Лукомский Ю. Я., Горшков В. К. Гальванические и лакокрасочные покрытия на алюминии и его сплавах. Л.: Химия, 1985. 184 с.
68. Прикладная электрохимия/ Под ред. А. Л. Ротинян. Л.: Химия, 1974. 536 с.
69. Квасников М.Ю., Уткина И.Ф., Крылова И.А., Романова О.А., Смирнов К.Н., Киселев М.Р. Золотаревский В.И. Структура и свойства металлополимерных покрытий, получаемых сочетанием в одном технологическом процессе электролитического осаждения металлов с катодным электроосаждением водоразбавляемых олигомерных полиэлектролитов // Химическая промышленность сегодня, № 3 ,2014 С. 39-46.
70. Die gewichtsanalytische Bestimmung des Milchfettes / F. Soxhlet. Dingler's Polytechnisches Journal, 1879. Т. 232. Р. 461 - 465.
71. Бахвалов Г. Т. Электроосаждение металлов при периодическом изменении направления тока. Диссертация на соискание ученой степени докт. техн. наук, МИЦМиЗ им. М. И. Калинина, 1954.

72. Бахвалов Г.Т. Новая технология электроосаждения металлов (Реверсирование тока в гальваностегии) [Москва] : Металлургия, 1966. - 151 с.
73. Коротин А. И. Технология нанесения гальванических покрытий: Учеб. пособие. - М.: Высшая школа. 1984г. -200 с.
74. Мелашенко Н.Ф. Гальванические покрытия диэлектриков. Справочник. Минск, Беларусь. 1987. -176с.
75. Дасоян М.А., Пальмская И.Я., Сахарова Е.В. Технология электрохимических покрытий . Л., "Машиностроение", 1989г.
76. Трепнел Б. Хемосорбция. пер. с англ. Ю.А. Эльтекова М.: ИЛ, 1958. 327 с.
77. Лайнер В. И. Защитные покрытия металлов. М.: Металлургия, 1974. 560 с.
78. Сайфуллин Р. С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. М.: Химия, 1972. 167 с.
79. Лайнер В.И. Современная гальванотехника. М.: Металлургия, 1967. – 384 с.
80. Ямпольский А.М. Гальванические покрытия. Л.: Машиностроение, 1978. 168 с.
81. Федотьев Н.П. и др. Прикладная электрохимия. Л.: ГОСХИМИЗДАТ, 1962. 640 с.
82. Беленький, М.А. Электроосаждение металлических покрытий/ Справ. Изд. М.А. Беленький, А.Ф. Иванов. М.: Металлургия, 1985. – 64 с.
83. Вансовская, К.М. Гальванические покрытия: Учеб. пособие для технических училищ. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние, 1984 – с. 68 – 71.
84. Гинберг, А.М. Повышение антикоррозионных свойств металлических покрытий, М.: Металлургия, 1984. - с. 8-13.
85. Кудрявцева Н. Т. Прикладная электрохимия. М.: Химия, 1975. – 213 с.
86. Винокуров Е. Г., Бондарь В.В. Модельные представления и прогнозирования электроосаждения сплавов. М.: ВИНТИ РАН, 2009. – 20 с.
87. Электрохимия: Электроосаждение металлов и сплавов. Под редакцией Н.Е. Хомутова; Серия химия, выпуск 1. – М.,1966. - 237 с.
88. Ильин В.А. Цинкование и кадмирование. Л.: МАШГИЗ, 1961. 52 с.

89. Беленький М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение гальванических покрытий. М.: Металлургия, 1985. 288 с.
90. Ямпольский А.М., Ильин В.А. Краткий справочник гальванотехника. Л.: Машиностроение. 1972, 269 с.
91. Садаков Г. А., Семенчук О. В., Филимонов Ю. А. Технологии гальванопластики. Справочное пособие . М.: Машиностроение. 1979. 160 с.
92. Синдеев Ю.Г., Гальванические покрытия. Ростов н/Д: Феникс, 2000. 256 с.
93. Лаворко П.К. Пособие мастеру цеха гальванических покрытий. М., "Машиностроение", 1969 г. 272 с.
94. Вячеславов П.М. Электролитическое осаждение сплавов. Библиотечка гальванотехника. Выпуск 6. Издание 3-е, доп. и перераб. Л., "Машиностроение", 1971.
95. Вячеславов П.М. Электролитическое осаждение сплавов. Библиотечка гальванотехника. Выпуск 5. Издание 4-ое, перераб. и доп. Л., "Машиностроение", 1977.
96. Ильин В.А. Цинкование и кадмирование. - Л.: Машиностроение, 1971, 88 с.
97. Беспалько О.П. Электроосаждение металлов и сплавов. - Киев: Наукова думка, 1971, 132 с.
98. Иванова Н.Д., Иванов С.В., Болдырев Е.И. Фторсодержащие растворы для осаждения и обработки материалов. - Киев: Наукова думка, 1987, 160 с.
99. Ильин В.А. Цинкование, кадмирование, оловянирование и свинцевание. - Л.: Машиностроение, 1983, 86 с.
100. Кузнецов В.В., Скибина Д.М., Лавочкин Р.А. и др. Влияние строения и концентрации краун-эфиров на их эффективность при электроосаждении кадмия и никеля из сульфатных растворов. // Защита металлов, 2003, Т.33, №2, с.176-184.
101. Орехова В.В., Андриющенко Ф.К. Полилигандные электролиты в гальваностегии. - Харьков, Высшая школа, 1973, 144 с.

102. Савочкина И.Е., Береснева Л.Н., Холдеев Г.В. Кадмиевые покрытия с повышенной коррозионной стойкостью // Защита металлов, 1993, Т.29, №2, с.301-307.
103. Поветкин В.В., Ермакова Н.А. Электрохимия, 1982, Т.18, №12, с.1663-1665.
104. Ковязина Л.И., Буторина Н.Н., Овчинникова Т.М. // Ж. прикладной химии, 1974, Т.34, №5, с.59-61.
105. Каблуновский В.С. Трилонатные электролиты кадмирования // Электродные процессы при осаждении и растворении металлов. - Киев: Наукова думка, 1978, с.6-12.
106. Кудрявцев Н.Т., Фиргер С.М., Докина Н.Н. Электроосаждение сплава кадмий-никель. Тр. МХТИ им. Д.И.Менделеева. - М.: 1963, №44, с.91-95.
107. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. Пер. с англ. Под ред. В.К. Семенченко. М.-Л., Гостехтеоретиздат. 1950. - 492 с.
108. Крылова И.А., Квасников М.Ю. Влияние параметров электроосаждения на формирование и свойства покрытий //Лакокрасочные материалы и их применение. 2001, № 5. С. 34–39.
109. Квасников М.Ю., Точилкина В.С., Рудковская Л.А., Крылова И.А., Павлихин С.Е. Современное состояние и перспективы развития метода окраски электроосаждением водоразбавляемых ЛКМ // Промышленная окраска. 2008. № 4. С. 6–11.
110. J.I. Abd-Elkareem, H.M. Bassuony, S.M. Mohammed, H.M. Fahmy, N.R. Abd-Elkader, Eco-friendly methods of copper nanoparticles synthesis, J. Bionanosci. 10 (2016) 15–37.
111. Льюис Г. Рендал М. Химическая термодинамика. Пер. с англ. Под ред. П.А. Ребиндера. Л., ГОНТИ. 1936. – 532 с.
112. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. Изд. 3-е М., «Химия». 1975. - 583 с.

113. Ван Кревелен Д.В., Свойства и химическое строение полимеров (пер. с англ). Голландия, 1972. Под ред. А. Я. Малкина. - М.: Химия. 1976. - 416 с.
114. Мушкамбаров Н.Н. Физическая и коллоидная химия. М., ГЭОТАР-МЕД. 2001. - С. 364. 2001. - С. 364.
115. Zhao Y., Chen W., Yang Y., Yang X. et al. Swelling behavior of ionically cross-linked polyampholytic hydrogels in varied salt solutions // Colloid Polym. Sci. 2007. - Vol. 285. - P. 1395-1400.
116. Budtova T. Navard P. Swelling kinetics of a polyelectrolyte gel in water and salt solutions. Coexistence of swollen and collapsed phases // Macromolecules. 1998. - Vol. 31. - P. 8845-8850.
117. ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" при ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Рентгеноспектральный микроанализ с использованием энергодисперсионного спектрометра. Методические указания к лабораторным работам по диагностике материалов. Санкт-Петербург, 2010.
118. ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" при ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Физические основы рентгеноспектрального микроанализа. Санкт-Петербург, 2010- 27с.
119. Гоц В.Л. и др. Методы окраски промышленных изделий. М. Химия. 1975г. 264с.
120. F. Soxhlet, "Die Gewichtsanalytische Bestimmung des Milchfettes," Polytechnisches Journal, Vol. 232, 1879, pp. 461-465.
121. Jensen W. B. The Origin of the Soxhlet Extractor. J. Chem. Educ. - 2007. -Т. 84. - №12. -С. 1913 - 1914.
122. Бернштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физике полимеров. Л.: Химия, 1990. 256 с.
123. Хохлов А.Ч. Основы дифференциальной сканирующей калориметрии. Москва: Издательство МГУ, 2010. 17 с.
124. Бернштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физике полимеров. Л.: Химия, 1990. 256 с.

- 125.Лвин Ко Ко, Пелясова Д.А, Квасников М.Ю. Оптимальные состав композиции и напряжение нанесения при получении кадмий-полимерных покрытий методом катодного электроосаждения // Успехи в химии и химической технологии. — 2017. — Т. XXXI, № 11. — С.61–63.
- 126.Лвин Ко Ко, Пелясова Д.А., Квасников М.Ю. Определение физико-механических свойств кадмий-полимерных покрытий, нанесенных методом катодного электроосаждения // Успехи в химии и химической технологии. — 2018. — Т. XXXII, № 6. — С.77–79.
- 127.Лвин Ко Ко, Пелясова Д.А., Квасников М.Ю. Термодинамически активного растворителя для изучения способности к набуханию кадмий-полимерных покрытий // Успехи в химии и химической технологии. — 2019. — Т. XXXIII, № 6. — С.53–55.
- 128.Помогайло А.Д., Розенберг А.Н., Уфлянд В.К. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия. 2000. 678 с.
- 129.Лвин Ко Ко, Пелясова Д.А., Квасников М.Ю. Пигментированные кадмий-полимерные покрытия // Успехи в химии и химической технологии. — 2018. — Т. XXXII, № 6. — С.138–140.
- 130.Шлугера М.А, Тока Л.Д., Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник, т. 1. - М. - Машиностроение. - 1985. - С. 37.
- 131.Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М., "Машиностроение", 1991. – 384 с.
132. Электроосаждение металлических покрытий: Справочное издание / Беленький М. А., Иванов А. Ф. М.: Металлургия, 1985. 292 с.
- 133.Квасников М.Ю. Получение лакокрасочных покрытий методом электроосаждения // Промышленные покрытия. - №3-4. – 2018.- С.56-61.
- 134.Крылова И.А., Квасников М.Ю. Водные композиции на основе карбоксил- и аминоксодержащих олигомеров для окраски электроосаждением //Лакокрасочные материалы и их применение. 2001, № 6. С. 10–31.



135. Лвин Ко Ко, Пелясова Д.А., Квасников М.Ю. Лакокрасочные кадмий-полимерные покрытия, получаемые методом катодного электроосаждения // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2017. – № 12. – С. 38-42.
136. Олихова Ю.В., Горбунова И.Ю. Термические методы исследования. Термомеханические методы анализа полимеров: учебное пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – 94 с.

### **Нормативные ссылки.**

Федеральный закон РФ «Закон об охране окружающей среды» от 20.01.2002г.

ГОСТ 5824-79 Кадмий уксуснокислый 2-водный. Технические условия.

ГОСТ 9.402-2004 Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлической поверхности перед окрашиванием.

ГОСТ Р 52487-2005 ЛКМ. Определение массовой доли нелетучих веществ. Москва: Стандартинформ, 2006. – 6 с.

ГОСТ 33776-2016 Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Определение pH, кислотности и щелочности.

ГОСТ 31993-2013 (ИСО 2808:2007) «Материалы лакокрасочные. Определение толщины покрытия». М.: Стандартинформ, 2014. – 17 с.

ГОСТ 31149-2014 (ИСО 2409:2013) «Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза». М.: Стандартинформ, 2014. – 15 с.

ГОСТ Р 53007-2008 «Материалы лакокрасочные. Метод испытания на быструю деформацию (прочность при ударе)». М.: Издательство стандартов, 2009. – 12 с.

ГОСТ Р 54586-2011 (ИСО 15184:1998) «Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости покрытия по карандашу». М.: Стандартинформ, 2012. – 11 с.

ГОСТ 9.403-80 «Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей». М.: Издательство стандартов, 1980. – 7 с.

ГОСТ 30630.2.5-2013 «Методы испытаний на стойкость к климатическим внешним воздействующим факторам машин, приборов и других технических изделий. Испытания на воздействие соляного тумана».



## Приложение Б.



ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
**«Альфа Энерго»**  
ИНН 7705902522, ОГРН 1097746709059  
✉ 117624, г. Москва, ул. Скобелевская, а/я 10  
mail@alfa-energo.ru, alfa.energo@mail.ru, http://www.alfa-energo.ru  
☎ +7(499)519-0509, ☎ +7(903)615-2909



### АКТ

изготовления экспериментальных образцов опытной партии метизов с  
кадмий-полимерным покрытием

«25» апреля 2019 г.

г. Москва

Комиссия в составе:

Председатель: Генеральный директор Фахрутдинов Р.А.

Член комиссии: Главный инженер Завгородняя Г.П.

Технолог Борисов Р.А.

составила настоящий акт о нижеследующем.

1. Комиссии предъявлены: метизы в виде гайки и болта М8 окрашенные полимерным и кадмий-полимерным покрытиям методом катодного электроосаждения в количестве 500 шт. каждого типа.

2. Покрытия получены методом катодного электроосаждения в опытной ванне на предприятии ООО «Альфа Энерго» на основании технологии, разработанной в РХТУ имени Д.И.Менделеева

2. В результате проверки установлено:

2.1. Объекты испытаний изготовлены по методологии и с параметрами, описанными в Приложении 1к настоящему Акту.

Вывод: метизы в виде гайки и болта М8 окрашенные полимерным и кадмий-полимерным покрытиям методом катодного электроосаждения пригодны для проведения испытания свойств.

Председатель: Генеральный директор Фахрутдинов Р.А.

Член комиссии: Главный инженер Завгородняя Г.П.

Технолог Борисов Р.А.



**Изготовление экспериментальных образцов**

## 1. Получение покрытий.

Содержание компонентов композиции для получения методом катодного электроосаждения металлополимерных кадмий-содержащих лакокрасочных покрытий

№	Компонент композиции	Масс. %
1	Лакокрасочный материал для катодного электроосаждения	34 $\pm$ 2
2	Уксусная кислота (100%)	0,4 $\pm$ 0,1
3	Ацетат кадмия х.ч. (100%)	4,5–5,5
4	Деминерализованная вода с электропроводностью не выше 20 мкСм/см	Остальное до 100

Композицию для получения металлополимерных кадмий-содержащих лакокрасочных покрытий готовят следующим образом:

- 1) Ванну электроосаждения наполовину заполняют свежей деминерализованной водой с электропроводностью не выше 20 мкСм/см. С помощью системы перемешивания в ванне устанавливают движение воды средней интенсивности (без образования бурунов и водоворотов).
- 2) Затем при перемешивании добавляют в ванну электроосаждения уксусную кислоту (100%) из расчета 3–5 мл кислоты на 100 л рабочего объема ванны и измеряют рН, который должен быть в пределах от 5 до 5,5.
- 2) В ванну электроосаждения при перемешивании добавляют эмульсию пленкообразователя - эпоксиаминный аддукт, модифицированный толуилендиизоцианатом с молекулярной массой 1700-2500 а.е.м., в количестве 25–29 г на 100 л рабочего объема ванны, а затем требуемое количество пигментной пасты черного цвета в количестве 6–7 г на 100 л

2

рабочего объема ванны. Осуществляют циркуляцию раствора в ванне электроосаждения в течение 30–120 минут.

3) Предварительно приготовленный водный раствор ацетата кадмия с концентрацией 10 г/л при перемешивании медленно добавляют в ванну электроосаждения в количестве 45–55мл на 100 л рабочего объема ванны электроосаждения и осуществляют циркуляцию раствора в течение 60–120 минут.

4) В ванну электроосаждения добавляют деминерализованную воду с электропроводностью не выше 20 мкСм/см до рабочего объема. Уровень зеркала раствора в ванне электроосаждения должен быть на 100–200 мм ниже бортов ванны электроосаждения. Осуществляют циркуляцию готовой композиции в течение 6–10 часов.

Композицию наносят методом катодного электроосаждения на стальные подложки (изделия) после окончания последнего цикла перемешивания. Стальные подложки (изделия) предварительно подготавливают к нанесению в соответствии с одной из схем №4–7 таблицы №3 ГОСТ 9.402-2004.

Технология получения металлополимерного кадмий-содержащего покрытия одностадийная и заключается в погружении стальных подложек (изделий) в ванну электроосаждения с указанной композицией при pH = 5–5,5 и температуре 25–32°C при одновременном воздействии постоянного электрического тока с напряжением 160–180В в течение 100–150 секунд. После извлечения из ванны электроосаждения стальные подложки (изделия) с нанесенным покрытием промывают деминерализованной водой с электропроводностью не более 50 мкСим/см и подвергают термоотверждению в конвективной печи при T=170–200°C в течение 25–30 минут.

В Таблице 1 представлены примеры составов композиции.

Таблица 1. Состав композиций (мас.%)

Компоненты	№ композиции						
	1	2	3	4	5	6	7
Лакокрасочный материал для катодного электроосаждения, состоящий из эмульсии пленкообразователя - эпоксиаминного аддукта, модифицированного толуилендиизоцианатом с молекулярной массой 1700-2500 а.е.м., и пигментной пасты черного цвета	34 $\pm$ 2	34 $\pm$ 2	34 $\pm$ 2	34 $\pm$ 2	34 $\pm$ 2	34 $\pm$ 2	34 $\pm$ 2
Уксусная кислота (100%)	0,4 $\pm$ 0,1	0,4 $\pm$ 0,1	0,4 $\pm$ 0,1	0,4 $\pm$ 0,1	0,4 $\pm$ 0,1	0,4 $\pm$ 0,1	0,4 $\pm$ 0,1
Ацетат кадмия х.ч. (100%)	3,5	4	4,5	5	5,5	6	6,5
Деминерализованная вода с электропроводностью	Остальное до 100	Остальное до 100	Остальное до 100	Остальное до 100	Остальное до 100	Остальное до 100	Остальное до 100

4

стью не выше 20	до						
мкСм/см	100						

Контроль толщины покрытия производится с помощью калиброванных гребенок по ГОСТ Р51694-2000 (ИСО 2808-97).

Полученные покрытия отверждают при  $(180\pm 2)^{\circ}\text{C}$  в течение 25 минут.

Количество изготовленных образцов каждой композиции (из Таблицы 1) :

- метизы в виде гайки и болта М8 окрашенные полимерным покрытием методом катодного электроосаждения. Общее количество изготовленных образцов 250 шт.
- метизы в виде гайки и болта М8 окрашенные кадмий-полимерным покрытием методом катодного электроосаждения. Общее количество изготовленных образцов 250 шт.

После выдержки 7 суток при температуре  $20\pm 3^{\circ}\text{C}$  и относительной влажности воздуха  $65\pm 10\%$  метизы нанесенным покрытием передаются на испытания.





ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ

«Альфа Энерго»

ИНН 7705902522, ОГРН 1097746709059

✉ 117624, г. Москва, ул. Скобелевская, а/я 10  
mail@alfa-energo.ru, alfa.energo@mail.ru, http://www.alfa-energo.ru  
☎ +7(499)519-0509, ☎ +7(903)615-2909



УТВЕРЖДАЮ:

Генеральный директор

Фахрутдинов Р.А.



**ПРОТОКОЛ № 4/2019**

**по результатам сравнительных исследовательских испытаний  
экспериментальных образцов партии метизов с кадмий-  
полимерным покрытием**

В соответствии с «Программой и методиками исследовательских испытаний экспериментальных образцов», разработанный в ФГБУ ВО "Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева", в испытательной лаборатории кафедры «Химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий» РХТУ им.Д.И.Менделеева были проведены сравнительные исследовательские испытания экспериментальных образцов партии метизов с кадмий-полимерным покрытием

**1. Цель испытаний.**

Испытания проводились с целью:

1.1. Установления сравнительных технических характеристик метизов с кадмий-полимерным и полимерным покрытием, получаемым методом катодного электроосаждения.

**2. Объект испытаний.**

Объектами исследования являлись:

- метизы в виде гайки и болта М8 окрашенные полимерным покрытием методом катодного электроосаждения. Общее количество изготовленных образцов 250 шт. (ОБРАЗЕЦ 1)

- метизы в виде гайки и болта М8 окрашенные кадмий-полимерным покрытием методом катодного электроосаждения. Общее количество изготовленных образцов 250 шт. (ОБРАЗЕЦ 2 и 3)

### 3. Подготовка образцов.

Метизы покрытий для испытаний перед испытаниями выдерживались в течение 7 дней в лабораторных условиях при температуре  $(20 \pm 2)^\circ \text{C}$  и относительной влажности воздуха не более 80% (психрометр ВИТ-1 клеймо № 19 до 05.07.2019) без прямого попадания света.

### 4. Методы испытаний.

Толщину полученных образцов покрытий измеряли магнитным толщиномером МТ2003 № 0008253.

Использовали камеру соляного тумана марки Q-FOG тип SSP 600 (производства фирмы «Intelegent» (Germany). Образцы помещают в камеру соляного тумана под углом  $45^\circ$  и выдерживают 1440 часов при воздействии соляного тумана, получаемого распылением раствора с концентрацией хлористого натрия  $(50 \pm 5) \text{ г/дм}^3$  при температуре  $(35 \pm 2)^\circ \text{C}$ . Значение рН соляного раствора 6,8 - 7,2.

Использовали камеру конденсации влаги марки CON 300/400 FL. В камере вода испаряется, в результате чего внутри образуется 100% влажность. Тепловые потери через стенки камеры образуют градиент температуры, поэтому точка росы достигается в непосредственной близости от образцов и пар начинает конденсироваться на поверхности образцов. Время выдержки 720 часов.

Оценку изменения защитных свойств проводили по ISO 4628(2-5) «Лаки и краски. Оценка степени разрушения покрытий».

Адгезия покрытия методом отрыва определялась в соответствии с ISO 4624 при помощи гидравлического адгезиметра POSITESTAT-A (либо другой) на эталонной пластине и на пластинах после проведения тестов после выдержки в течение 24 часов при температуре  $(20 \pm 2)^\circ \text{C}$ .

#### **Результаты испытаний покрытий:**

Результаты испытания образцов покрытий представлены в таблице №1-3. За результат испытания принимается средний результат, полученный при испытании трех параллельных образцов.

#### **Результаты испытаний в камере соляного тумана по ISO 9227**

Таблица 1

Тесты по ISO 9227	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Продолжительность теста (количество часов)	720	720	720
Оценка после проведения теста:			
ISO 4628-2 (пузыри)	0(S0)	0(S0)	0(S0)
ISO 4628-3 (ржавление)	Ri 0	Ri 0	Ri 0
ISO 4628-4 (растрескивание)	0(S0)	0(S0)	0(S0)
ISO 4628-5 (отслаивание)	0(S0)	0(S0)	0(S0)
Распространение коррозии, мм	<2	<1	<1

**Результаты испытаний в камере конденсации влаги по ISO 6270**

Таблица 2

Тесты по ISO 6270	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Продолжительность теста (количество часов)	420	420	420
Оценка после проведения теста:			
ISO 4628-2 (пузыри)	0(S0)	0(S0)	0(S0)
ISO 4628-3 (ржавление)	Ri 0	Ri 0	Ri 0
ISO 4628-4 (растрескивание)	0(S0)	0(S0)	0(S0)
ISO 4628-5 (отслаивание)	0(S0)	0(S0)	0(S0)

**Результаты испытаний адгезии методом нормального отрыва ГОСТ 32299-2013 (ISO 4624)**

Таблица 3

Тесты по ISO 4624	Образец 1	Образец 2	Образец 3
	Адгезия, МПа		
Эталонный образец	>10	>10	>10
После проведения испытаний:	Адгезия, МПа		
Камера соляного тумана	5,0	6,5	7,5
Камера конденсации влаги	5,0	6,0	5,0

**Выводы по результатам испытания:** образцы метизов, окрашенные

кадмий-полимерным покрытием обладают несколько лучшей коррозионной стойкостью, по сравнению с образцами, окрашенными полимерным покрытием. Однако окрашенные полимерной композицией, не поддались раскручиванию, а окрашенные кадмий-полимерной – сохранили свою функцию, гайка легко откручивалась от болта. Данный показатель показывает лучшие эксплуатационные свойства метизов, окрашенных кадмий-полимерным покрытием.

По результатам испытаний можно рекомендовать использовать кадмий-полимерную композицию, разработанную в РХТУ имени Д.И.Менделеева (г.Москва) для окраски метизов, эксплуатирующихся в морском климате (ОМ1 и ОМ2 по ГОСТ 9.104).

**Испытание проводил**  
инженер Романов А.А.

