

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева**

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2020

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» на кафедре химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий.

Научный руководитель:

Доктор технических наук, профессор
Квасников Михаил Юрьвич
профессор кафедры «Химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий»,
ФГБОУ ВО «Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева».

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор
Степин Сергей Николаевич,
профессор кафедры «Химической технологии лакокрасочных материалов и покрытий»
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Доктор химических наук, профессор **Кузнецов Виталий Владимирович**, профессор кафедры «Общей и неорганической химии» ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Кандидат химических наук, профессор
Индейкин Евгений Агубекирович профессор кафедры «Химическая технология органических покрытий» ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет»

Защита состоится 10 декабря 2020 г в 14 часов в конференц-зале (ауд. 443) на заседании диссертационного совета РХТУ. 05.04 РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9)

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте

Автореферат диссертации разослан « _____ » _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
РХТУ.05.04



Биличенко Ю.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Полимерные покрытия эффективны для защиты металлов от коррозии и придания поверхности изделий специальных свойств. Известным в промышленности способом получения антикоррозионных покрытий является метод электроосаждения полимерных электролитов, который широко используется для получения грунтовочных и однослойных покрытий. Для этого используют полиэлектролиты, которые в водной среде в зависимости от значения рН среды способны изменять свою растворимость. Основным электрохимический процесс при электроосаждении полиэлектролитов состоит в электролизе воды, в результате которого прикатодный слой подщелачивается (рН достигает 14), а прианодный подкисляется. Соответственно, аминоксодержащие полиэлектролиты, диссоциирующие в кислой среде, за счет протекания химической реакции с OH^- теряют растворимость в щелочной среде прикатодного слоя и осаждаются на катоде. Пигменты и наполнители системы электроосаждаются электрофоретически. Формирование электродного осадка сопровождается электроосомом и синерезисом, за счет чего осадок уплотняется и обезвоживается. Время процесса электроосаждения полимерных электролитов составляет 2-3 минуты, за которое формируется однослойное полимерное покрытие толщиной 15-25 мкм. Образованию нерастворимого сшитого трехмерного полимерного покрытия способствует последующее термоотверждение осадка. Однако наряду с преимуществами, они имеют и существенный минус – невысокую, по сравнению с металлическими покрытиями, твёрдость.

Сейчас известно применение материалов и смешанного типа, а именно металлополимеров, представляющих собой гибридные системы на основе полимеров и адсорбционно-связанных с ними высокодисперсных металлических частиц. Полученные гетерогенные системы обладают гибкостью, эластичностью, прочностью, как полимеры, и твёрдостью, тепло- и электропроводностью, как металлы.

В данной работе представлен новый технологический способ получения металлополимерных покрытий за счет сочетания электролитического восстановления металла из его соли и катодного электроосаждения аминоксодержащих плёнообразователей-электролитов. 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 эксплуатирующихся в особенно жестких условиях, например, на морских кораблях и самолетах. Это связано с тем, 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. Все попытки заменить кадмиевые покрытия, до настоящего времени, безуспешны. Из-за этого в ряде стран, например, в Китае и Мьянме, ограничения на применения кадмия отсутствуют.

Особый интерес представляет то, что катодные осадки металлов в присутствии полимеров и ПАВ образуют наноразмерные золи металлов. При этом создаются условия (*in situ*) для выделения и стабилизации полимерным компонентом высокодисперсных металлических частиц, что позволяет прогнозировать формирование металлополимерных покрытий с улучшенным и/или необычным комплексом эксплуатационных свойств.

Целью данной диссертационной работы является изучение процесса совместного электроосаждения на катоде водорастворимого эпоксиаминного олигомерного электролита - пленкообразователя и соли кадмия (ацетата), выяснение механизма (последовательности осаждения на катоде компонентов композиционной системы) этого процесса, разработка опытной 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 соответствующие получению покрытий достаточно хорошего качества;
- Исследовать механизм совместного электроосаждения на катоде и выявить оптимальные параметры процесса;
- Изучить морфологию, состав и структуру кадмий-полимерных покрытий;

- Получить пигментированную кадмий-полимерную композицию и определить физико-механические и коррозионно-защитные свойства кадмий-полимерных покрытий.

Научная новизна работы. Впервые получены кадмий-полимерные покрытия при совместном электроосаждении эпоксиаминного 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 установлена последовательность осаждения на катоде компонентов композиционной системы при формировании 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.

Теоретическая и практическая значимость:

Установлена последовательность электроосаждения на катоде компонентов композиционной системы из эпоксиаминного полимерного электролита и ацетата кадмия и определены оптимальные параметры этого процесса.

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 процесса совместного электроосаждения на катоде эпоксиаминного полимерного 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:

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

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.

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, поставлена цель и сформулированы задачи, которые необходимо решить для ее достижения, показаны научная новизна и практическая значимость работы.

В главе 1 в обзоре литературы рассмотрены методы, современное состояние и проблемы различных способов получения металл-полимерных материалов и покрытий, проанализирована информация по их свойствам. Описаны основы и механизм процессов электроосаждения металлических и полимерных покрытий, а также особенности применения этого метода при нанесении покрытий. Описаны технологии получения кадмий-содержащих покрытий. Проведен сравнительный анализ технологий и сделано предположение о потенциальной возможности провести процесс совместного осаждения ионов кадмия и полиэлектролита при условии определения оптимальных параметров электроосаждения.

В главе 2 представлены методики проведения экспериментов, описаны установки, характеристики применяемых исходных веществ, способы определения основных свойств полимерных лакокрасочных материалов и покрытий, методики исследования свойств покрытий и проведения физико-химического анализа. Обосновано применение в качестве металлсодержащего компонента для электроосаждения ацетата кадмия, который связан с тем, что для перевода в водорастворимое состояние полиэлектролита используется уксусная кислота, таким образом, влияние дополнительных ионов на процесс совместного электроосаждения исключается. В качестве полиэлектролитного плёнкообразователя использовались промышленные одностипные 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. На рисунке 1 приведена примерная химическая структура эпоксиаминного аддукта. На рисунке 2 приведена химическая структура блокированного изоцианата, который является вторым компонентом полимерной лакокрасочной композиции.

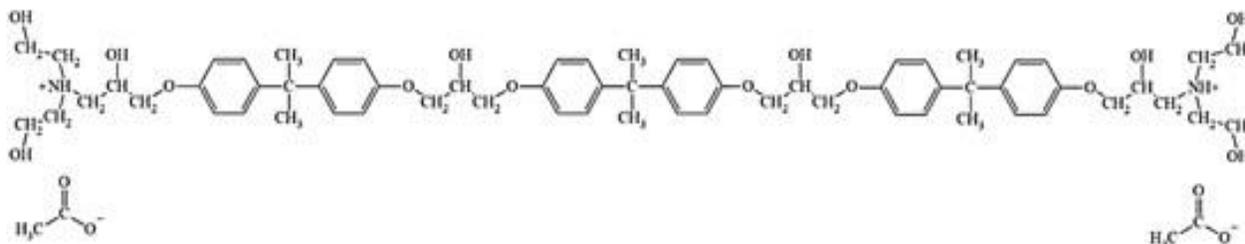


Рисунок 1. Эпоксиаминный аддукт, переведенный в водорастворимое состояние.

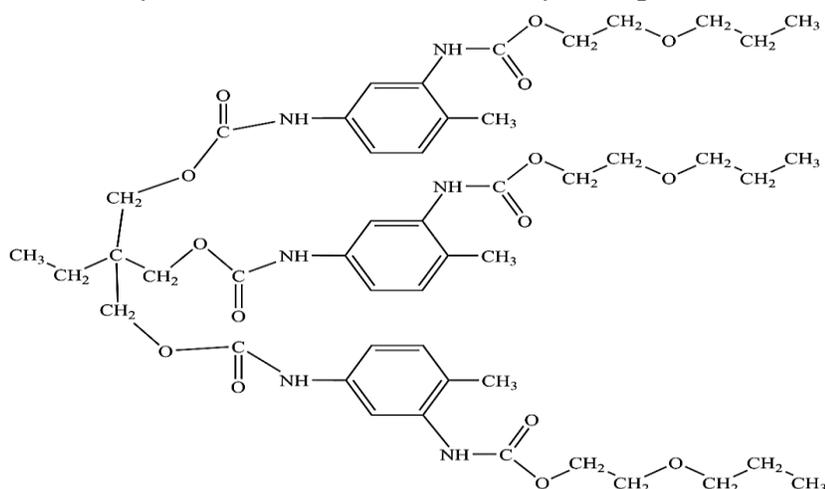


Рисунок 2.

Полиизоцианат,
блокированный
пропилцеллозольвом и
триметилолпроаном

Концентрация раствора полиэлектролита составляла 11-16 % (сух.ост.), рН 4,8-5,5, электропроводность 1200-1500 мкСм/см. Для совместного электроосаждения на катоде использовали водные растворы полимерного полиэлектролита и растворы ацетатов кадмия с концентрацией от 1,5 до 8,23 г/л Cd^{2+} . Использовалась лабораторная установка для катодного электроосаждения, с объемом электролитической ячейки (ванны) 0,5л. В качестве анода использовали нерастворимый электрод из нержавеющей стали 08X10H20T2 (AISI 303). Катодами (подложками) служили пластинки из стали 08КП толщиной до 0,8 мм площадью 0,2 дм², обезжиренные и подготовленные в соответствии с требованиями ГОСТ 9.402-2004. Процесс электроосаждения композиций проводили при постоянном перемешивании и термостатировании в режиме постоянного напряжения. Полученные покрытия промывали дистиллированной водой, после чего они термотвердели в течение 25 минут в конвективной печи при температуре 180°C. При отверждении протекает

частичная разблокировка полиизоцианата (БПИ), и дальнейшее взаимодействие свободных изоцианатных групп с гидроксильными группами эпоксиаминного аддукта с образованием трехмерной сшитой структуры.

В главе 3 излагаются результаты получения кадмий-полимерных покрытий, приводятся и анализируются экспериментальные данные по изучению структуры и морфологии, их состава и свойств.

Метод получения кадмий-полимерного покрытия включает в себя как физико-химическое электроосаждение полиэлектrolитов, так и гальваническое осаждение металлов. Эти процессы сходны по технологическими приемам, однако существенно различаются в показателях электроосаждения. Главной трудностью при выборе состава смешанного электролита и условий совместного электроосаждения полиэлектrolита и ацетат кадмия является принципиальное отличие физико-химического механизма электроосаждения полимерных электролитов и металлов. Так электроосаждение полиэлектrolитов происходит при высоком напряжении и малой плотности тока, а для гальванического осаждения металлов из их солей наоборот, требуются относительно малое напряжение и большая плотность тока. Время формирования одинаковой толщины покрытия отличается на порядок. Если при электроосаждении полимерного электролита покрытие толщиной 15-20 мкм формируется за 2-3 минуты, то указанная толщина при электроосаждении металлов набирается за 30-90 минут (для разных электролитов). Это связано с тем, что полимерное покрытие образуется за счет химического взаимодействия с продуктами электролиза воды в приэлектродном пространстве, а при гальваническом осаждении покрытие формируется за счет электрохимического процесса восстановления металла на катоде.

Рассчитанные условные эквиваленты электроосаждения, полученные при постоянной плотности тока 1 А/дм^2 , для полимерного покрытия составляют 12,4 мг/Кл, для кадмий-полимерного – 1,3 мг/Кл, для истинный эквивалент электроосаждения гальванического покрытия на основе ацетата кадмия – 0,195мг/Кл. Это означает, что полимерное покрытие электроосаждается со значительно большей скоростью, чем кадмий-полимерное и гальваническое покрытие на основе ацетата кадмия. Это показывает, что введение кадмиевого электролита в полимерную композицию принципиально не меняет механизм осаждения полимерного электролита, заключающийся в том, что в прикатодном пространстве, где рН

стремиться к 14, аминоксодержащие олигомеры теряют водорастворимость, которую они приобретают в кислой среде за счет образования четвертичных аммониевых солей, и осаждаются на катоде. Введение ацетата кадмия приводит к уменьшению скорости электроосаждения металло-полимерного покрытия, что можно объяснить затратами электричества на электрохимическое восстановление кадмия на катоде. Тем не менее, управляя процессами совместного электроосаждения, удалось найти оптимальный технологический режим получения бездефектных покрытий из общего электролита.

Для изучения свойств покрытий, полученных на основе кадмий-полимерных композиций и влияния кадмия на структуру покрытий, были приготовлены составы с различным содержанием ионов кадмия. Для этого в раствор аминоксодержащего полимерного электролита с сухим остатком 15 % добавляли различные количества раствора ацетата кадмия с концентрацией 15,8 % в объемах 10, 20, 30, 40, 45, 50 и 60 мл. Общий объем совмещенного раствора для электроосаждения при этом составлял 500 мл. Состав полученных композиций для экспериментов представлен в Таблице 1.

Таблица 1 – Состав и свойства изучаемых композиций

№	Объем 15,8% раствора ацетата кадмия, мл	Соотношение ацетат кадмия /полимерный электролит	Конц. Cd ²⁺ , г/л	Характеристики полученной композиции	
				Удельная электропроводность κ , мксм/см	Значение pH
1	0	0	0	1997	5,94
2	10	1/46,9	1,51	2790	5,87
3	20	1/23,5	2,97	3450	5,79
4	30	1/15,7	4,33	3930	5,63
5	40	1/11,7	5,7	4050	5,55
6	45	1/10,4	6,33	4170	5,44
7	50	1/9,4	7,01	4230	5,51
8	60	1/4,5	8,23	4370	5,42

Оптимальное напряжение электроосаждения характеризуется эффектом переосаждения, который выражается резким увеличением массы покрытий. На представленной зависимости (Рисунок 3) видно, что оптимальным интервалом

напряжений процесса электроосаждения кадмий-содержащих композиций является 180-200 В.

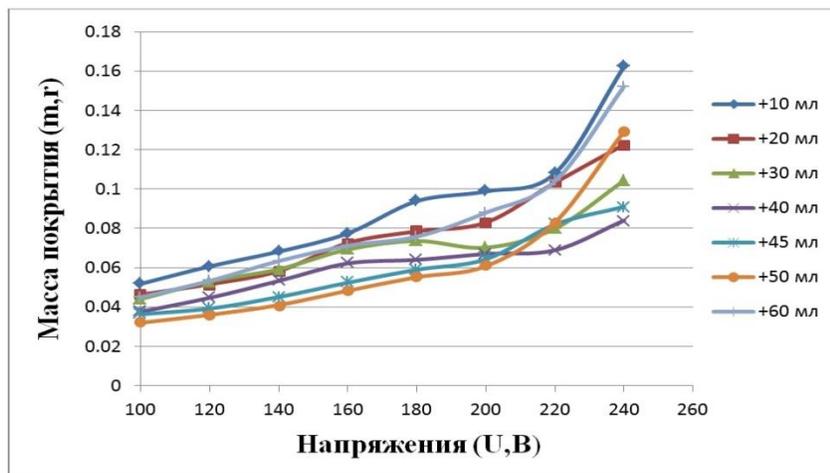


Рисунок 3. Выбор оптимального напряжения электроосаждения

Поскольку матрицей покрытия является полимер, параметры электроосаждения старались приблизить к оптимальным для электроосаждения полиэлектролита. Стоит отметить, что полученное напряжение переосаждения выше оптимальных значений на 20–40 В, что также согласуется с методом выбора оптимального напряжения для электроосаждения, описанным в литературе. 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 по ГОСТ 9.032-74, необходимому для покрытий, получаемых методом электроосаждения.

На следующем этапе работы исследовали формирование покрытия в процессе электроосаждения, что позволило определить оптимальное время электроосаждения, которое было определено 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 кадмий-полимерных покрытий – 45 мл (6,33 г/л Cd^{2+}).

Из рисунка 4 видно, что добавка ацетата кадмия снижает массу получаемых покрытий, причём стоит отметить, что покрытия с добавкой, в отличие от покрытий, получаемых из полиэлектролита (чистый лак), набирают массу в первые 15–20 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, препятствуя дальнейшему проведению процесса электроосаждения.

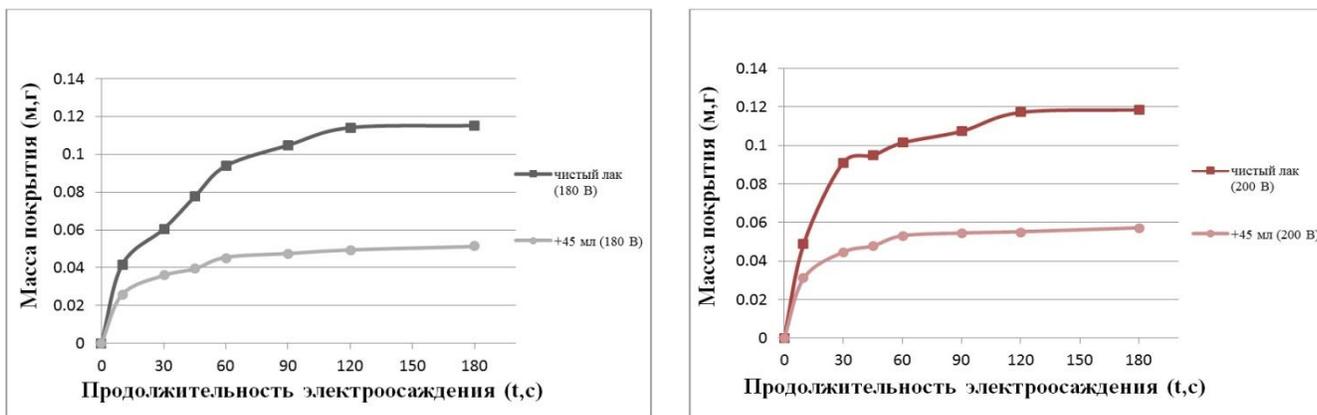


Рисунок 4. Зависимость прироста массы полимерного, кадмий-полимерного покрытий при постоянном напряжении 180 В и 200 В от времени электроосаждения

В дальнейшем все исследования и физико-химические испытания покрытий проводились на образцах, полученных при напряжении 180 В и 200 В в течение 120 с. Покрытия, полученные в этом режиме, обладают оптимальной толщиной и хорошим качеством, то есть имеют ровную, гладкую поверхность без кратеров и прочих дефектов.

Для выяснения содержания кадмия в покрытии был проведён энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ образцов с нанесенным и, в последствии, отвержденным кадмий-полимерным покрытием (рисунок 5).

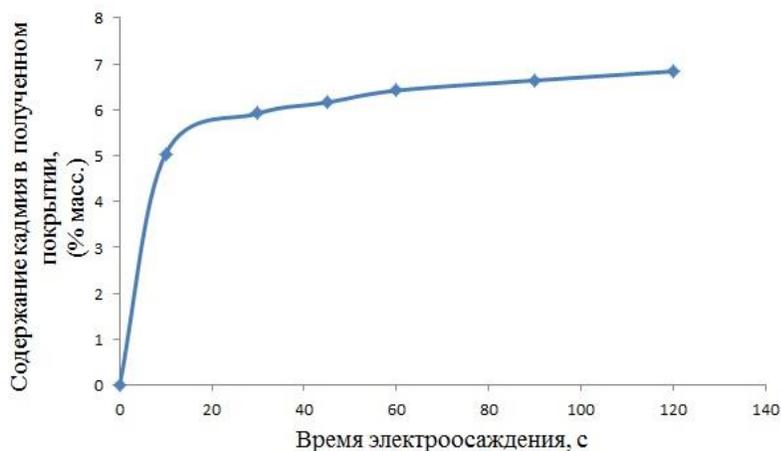


Рисунок 5. Зависимость содержания кадмия в покрытии от времени осаждения

Из рисунка 5 видно, что количество кадмия увеличивается с той же скоростью, что и масса покрытия. При этом, однако, максимальная концентрация кадмия

наблюдается около металлической подложки. Это показывает, что осаждение кадмия протекает в первоначальный момент времени процесса электроосаждения. Таким образом, основная масса осажденного кадмия сосредотачивается у подложки, образуя с металлом протекторную пару, что должно положительно сказаться на антикоррозионных свойствах кадмий-полимерного покрытия.

Проводилось сравнение физико-механических свойств полученных кадмий-полимерных покрытий с чисто полимерными покрытиями без добавки. Результаты стандартных испытаний, принятых для лакокрасочных покрытий, приведены в таблице 2 и на рисунке 6.

Таблица 2 – Сравнение свойств полимерного и кадмий-полимерного покрытий

Свойства покрытий	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
Прочность при ударе, см(ГОСТ Р 53007-2008)	70	100
Твердость (ГОСТ 54586-2011)	3Н	8Н
Солестойкость, часы, ГОСТ 9.905–2007	700	Более 1700
Водостойкость, часы, ГОСТ 9.083–78	1000	Более 2800



Cd-полимерное Полимерное
(а) в дистиллированной воде



Cd-полимерное Полимерное
(б) в 3%-ном растворе NaCl

Рисунок 6. Внешний вид покрытий после 2920 часов (4 месяца) в дистиллированной воде и после 1656 часов (69 дней) в 3%-ном растворе NaCl испытаний на коррозионную стойкость

Представленные результаты говорят о положительном влиянии добавки ацетата кадмия на свойства покрытий. Видно, что при уменьшении толщины покрытия, увеличиваются прочность при ударе, твердость, при этом эластичность покрытий, характеризующаяся прочностью при изгибе, сохраняется. Видно, что наилучшие антикоррозионные свойства проявил образец с кадмий-полимерным покрытием, в сравнении образцом с полимерным покрытием.

Процесс образования трехмерной структуры при термоотверждении электроосажденного полимерного осадка происходит за счет разблокировки изоцианатных групп и дальнейшего их взаимодействия с функциональными группами пленкообразующего. Для выяснения влияния кадмия на процесс термоотверждения покрытия были проведены исследования неотвержденных покрытий методом ДСК, результаты которых представлены на рисунке 7.

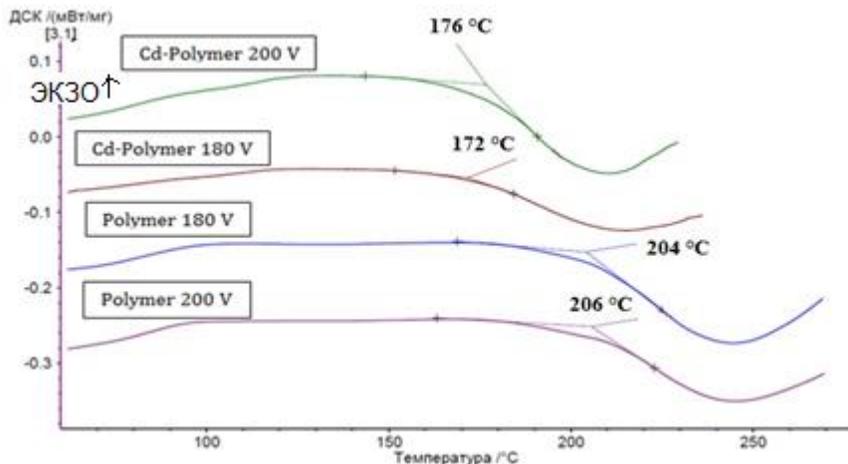


Рисунок 7. Результаты ДСК исследования полимерного и кадмий-полимерного покрытий

Видно, что процесс разблокировки изоцианатов (эндотермические пики на кривых ДСК связаны с испарением блокирующего агента) начинается в кадмий-полимерном покрытии при 172 и 177 °С, то есть на 32 и 29 °С раньше, чем у полимерного покрытия, что может предполагать каталитическое влияние кадмия на процессы образования трёхмерной сетки.

Для подтверждения данного предположения были проведены эксперименты по определению гель-фракции полимерных и кадмий-полимерных покрытий и исследования ТМА. По данным равновесного набухания в выбранном термодинамически активном растворителе – бутилцеллозольве, выяснилось, что у кадмий-полимерного покрытия доля гель-фракции, составляющая 95 %, превышает величину гель-фракции полимерного покрытия на 20%. Средняя молекулярная масса отрезка цепи, заключенная между узлами сетки, рассчитанная по теории Флори-

Ренера, для полимерного покрытия составляет 975 г/моль, а для кадмий-полимерного покрытия – 280 г/моль. 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.

Подтверждение предположения о том, что у полимерного покрытия более рыхлая сетка, чем у кадмий-полимерного показывают данные термомеханических исследований, представленные на рисунке 8.

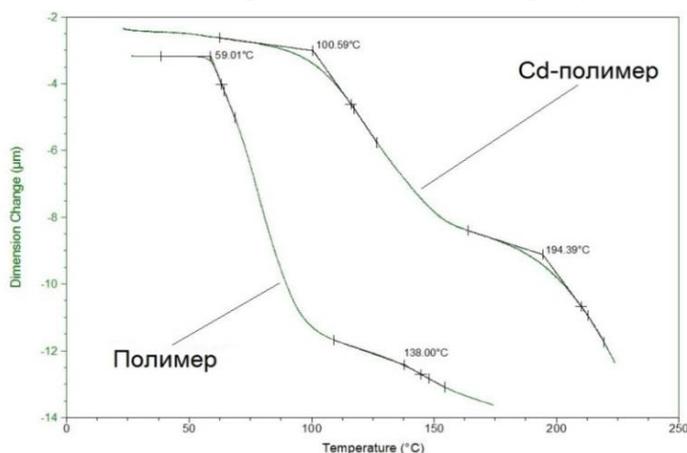
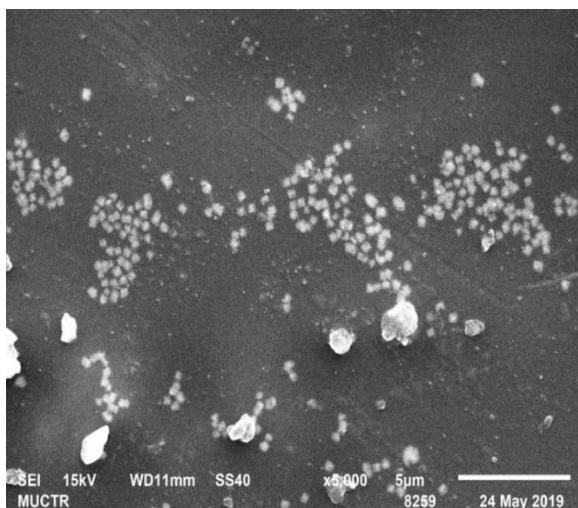


Рисунок 8 – Данные ТМА для полимерного и кадмий-полимерного покрытий.

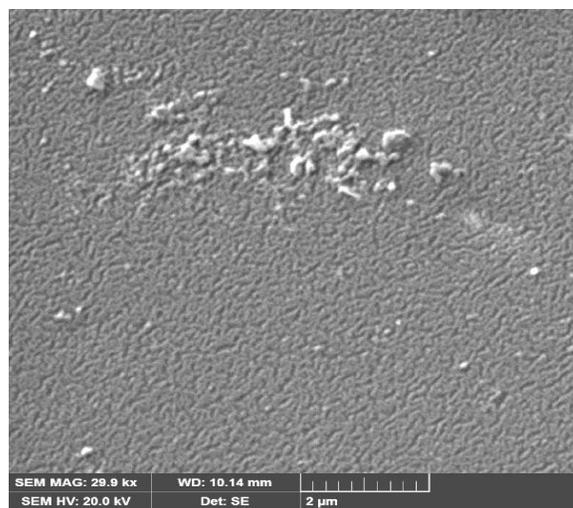
Присутствие кадмия и его соединений значительно смещает характеристические пики в область больших температур. Причем первый пик соответствует температуре, при которой происходит релаксация остаточных напряжений в покрытии, а второй пик – температуре стеклования. Можно предположить, что причина такого поведения заключается в том, что кадмий играет роль усиливающего наполнителя по отношению к полимерной матрице покрытия, а также это может быть следствием более высокой степени сшивки полимерной матрицы.

Известно, что одним из наиболее распространённых методов получения наноразмерных частиц металла является восстановление металлов из их солей в присутствии ПАВ. При электровосстановлении ионов металла образующиеся атомы металла соединяются в ассоциаты, которые стабилизируются полимерным электролитом в прикатодном пространстве и входят в состав покрытия в виде кластеров наноразмерных частиц кадмии. Мы предположили, что при совместном электроосаждении кадмии и полимерного электролита создаются именно такие условия. Для подтверждения этого предположения с помощью сканирующего

атомного силового микроскопа изучали морфологию покрытия. На рисунке 9 приведены микрофотографии кадмий-полимерного и полимерного покрытий. Видно, что кадмий-полимерное покрытие включает неправильной формы слипшихся друг с другом ассоциаты металлических частиц размером от 50 до 300 нм частиц и имеет поверхность с развитым рельефом. На полимерном покрытии подобных частиц не обнаружено. Это позволяет предположить, что это указанные частицы являются наноразмерными ассоциатами металлического кадмия



(а) кадмий-полимерное



(б) полимерное

Рисунок 9. Микрофотографии покрытий, полученных с помощью СЭМ

Такая морфология покрытия объясняет, с одной стороны, его рентгеноаморфность, а с другой – является причиной большой величины его удельной площади поверхности и реакционной способности. Можно сделать вывод, 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.

Исследования на микроскопе показали, 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

блокированных изоцианатов. Предполагаем, что эта разблокировка начинается уже при указанной выше температуре. Данный вывод подтверждает результаты анализа гель-фракции.

Для кадмий-полимерных покрытий характерно также явление плазмонного резонанса с увеличением поглощения с 2,8 для полимерного покрытия до 3,2 относительных единиц для кадмий-полимерного покрытия. Это позволяет сделать вывод, что при электроосаждении полиэлектролитов и соли кадмия из общего электролита происходит формирование наноструктурированного металлополимерного лакокрасочного покрытия.

Для практического применения была разработана лакокрасочная композиция черного цвета на основе кадмий-полимерной композиции и изучены ее свойства. Оптимальные показатели композиции из которой формируются бездефектные, сплошных покрытий с толщиной 23-25 мкм приведены в табл 4.

Таблица 4 – Оптимальные параметры получения пигментированных композиций

Показатели	Значения
рН	5-6
Электропроводность, мкСм/см	3200 - 3500
Время процесса, мин	2
Температура, °С	30-34
Напряжение, В	180-200
Соотношение пигментной части (пигмент/плёнообразователь), по сух.остатку	1:4,3 – 1:7,9
Концентрация ацетата кадмия, г/л	до 11,95

В таблице 5 представлены свойства кадмий-полимерного покрытия, полученного при определенных оптимальных параметрах в сравнении с полимерным покрытием. 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.

Таблица 5 – Физико-механические характеристики пигментированных покрытий

Свойства покрытия	Полимерное	Кадмий-полимерное	Пигментир. полимерное	Пигментир. кадмий-полимерное
Толщина, мкм	23-25	15-18	28-30	23-25
Адгезия, ГОСТ 31149-2014, балл	0	0	0	0
Прочность при ударе, ГОСТ Р 53007-2008, см	70	100	90	100
Твёрдость, ГОСТ Р 54586-2011, усл.ед	5Н	7Н	7Н	9Н
Эластичность при изгибе, ГОСТ 31974-2012, мм	1	1	1	1

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 ± 5) г/дм³. На рисунке 10 представлены фотографии после испытаний в течение 720 часов.



Полимерное покрытие

Кадмий-полимерное покрытие

Рисунок 10. 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.

На композицию для получения методом катодного электроосаждения металлополимерных кадмий-содержащих лакокрасочных покрытий с повышенной коррозионной стойкостью был получен патент.

ВЫВОДЫ

1. Получены кадмий-полимерные покрытия при совместном электроосаждении эпоксиаминного 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 установлена последовательность электроосаждения на катоде компонентов композиционной системы из эпоксиаминного полимерного электролита и ацетата кадмия. Доказано, что осаждение кадмия протекает в первоначальный момент времени, поэтому кадмий сосредоточивается 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.
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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Патент РФ № 2018132842 от 17.09.2018. Лвин Ко Ко, Пелясова Д.А., Квасников М.Ю., Квасников Т.М., Фахрутдинов Р.А. «Композиция для получения методом катодного электроосаждения металлополимерных кадмий-содержащих лакокрасочных покрытий с повышенной коррозионной стойкостью».

2. 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 (WoS, ВАК).
3. Лвин Ко Ко, Силаева А.А., Квасников М.Ю., Лукъянскова А.И., Макаров А.В., Киселев М.Р. Исследование процесса соосаждения двух металлов в ходе формирования лакокрасочных покрытий методом катодного электроосаждения // Журнал прикладной химии. — 2018. — Т.91, № 2. — С. 293–297 (Scopus, ВАК).
4. 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. (ВАК)
5. Лвин Ко Ко, Пелясова Д.А., Квасников М.Ю. Лакокрасочные кадмий-полимерные покрытия. Оптимальный состав и напряжение нанесения композиций методом катодного электроосаждения // Лакокрасочная промышленность. — 2018. — № 3. — С. 37.
6. Лвин Ко Ко, Квасников М.Ю., Силаева А.А., Павлов А.В., Квасников Т.М. Металлополимерные наноструктурированные покрытия (РХТУ им. Д.И. Менделеева, 30 ноября-1 декабря 2017 года). — Москва, 2017. — С. 114–115.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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.

11. 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.

Заказ № _____ Объем _____ п.л. _____ Тираж 100 экз.
Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева