

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

На правах рукописи



АКАР КАУНГ МЫИНТ

**ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА НА ОСНОВЕ
БЛОКИРОВАННЫХ ИЗОЦИАНАТОВ ДЛЯ МАТЕРИАЛОВ
НАНОСИМЫХ МЕТОДОМ КАТОДНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и
КОМПОЗИТОВ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2026

Работа выполнена на кафедре химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Научный руководитель:

кандидат технических наук,
Силаева Анна Александровна,
доцент кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Ильин Александр Алексеевич
заведующий кафедрой химической технологии веществ и материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет»

кандидат технических наук,
Макущенко Иван Сергеевич
научный сотрудник лаборатории коррозионной защиты АО «Центральный ордена красного знамени научно-исследовательский и проектный институт строительных металлоконструкций им. Н.П. Мельникова»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук

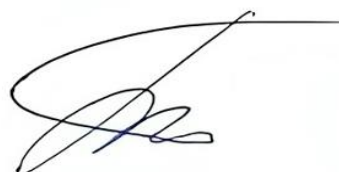
Защита состоится «12» ноября 2026 года в 14:00 на заседании диссертационного совета РХТУ 2.6.05 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева» по адресу: 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на официальном сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»:

https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат разослан «_____» _____ 2026г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ 2.6.05,
доктор химических наук, доцент



Биличенко Ю.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Катодное электроосаждение (КЭО) на сегодняшний день является наиболее технологичным и экологичным методом получения равномерных грунтовочных слоёв на изделиях сложной конфигурации. Современные требования промышленности диктуют необходимость создания защитных покрытий с высокими эксплуатационными характеристиками: коррозионной стойкостью, механической прочностью и устойчивостью декоративных свойств. Таким образом, разработка и оптимизация плёнообразующих композиций для КЭО является актуальной задачей.

Ключевым фактором, определяющим конечные эксплуатационные характеристики таких покрытий, является химическая природа и реакционная способность плёнообразующих веществ. Изоцианаты, благодаря своей высокой реакционной способности, способности к формированию прочных сшитых структур и превосходной адгезии, играют ключевую роль в создании покрытий с улучшенными свойствами. Практический потенциал исследования заключается в разработке антикоррозионных покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками. Оптимизация состава таких систем может осуществляться путём комбинирования изоцианатов с различными типами плёнообразующих основ, такими как акрилатные или эпоксидные смолы. Это позволяет целенаправленно регулировать комплекс свойств финишного слоя: акрилаты обеспечивают покрытие атмосферостойкостью и эластичностью, а эпоксидные компоненты — высокую адгезию, химическую стойкость и барьерные свойства. В результате открывается возможность создания материалов, обладающих превосходной стойкостью к коррозии, износу и другим видам разрушения.

Эффективное применение изоцианатсодержащих плёнообразователей в процессе КЭО способствует значительному повышению эксплуатационных характеристик и увеличению срока службы окрашенных металлических изделий. Это имеет важное практическое значение для широкого спектра отраслей промышленности — от автомобилестроения до производства бытовой техники и сельскохозяйственного машиностроения, где критически важны прочные и долговечные покрытия. Данное исследование вносит фундаментальный вклад в развитие технологии нанесения покрытий и понимание процессов электроосаждения. Расширение научных представлений о поведении изоцианатных систем в условиях КЭО позволяет не только целенаправленно улучшать характеристики существующих материалов, но и создаёт

теоретическую базу для разработки новых типов плёнокообразователей. В конечном итоге это будет способствовать дальнейшему прогрессу в области защитно-декоративных покрытий, открывая новые возможности для различных секторов промышленности, где применяются высокие технологии нанесения.

Степень разработанности темы.

Исследования в области свойств и стабильности пленкообразующих для катодного электроосаждения проводились научными коллективами как в России, так и за рубежом. Коллектив: РХТУ им. Д.И. Менделеева (Оносова Л.А., Калинин А.А.. исследования в области стабильности аминных смол в кислой среде), компанией Naolisen, Китай (создание эмульсии и однослойного покрытия для получения покрытий методом катодного электроосаждения), авторы Chen L., Gong Z. School of Chemical Engineering, Китай (исследования в области разработки пленкообразующих для катодного электроосаждения на основе акриловых сополимеров).

В данной работе исследованы эмульсии на основе изоцианатов, содержащих функциональные группы, способные к ионизации в сочетании с эпоксидными и акриловыми пленкообразующими, в отличие от предыдущих исследований. Учитывающих влияние нейтрализующих агентов, определяющих параметры нанесения в ванне, для получения покрытий с заданными физико-механическими свойствами.

Целью работы является исследование эмульсий систем пленкообразующих на основе блокированных изоцианатов для формирования полиуретановых покрытий методом катодного электроосаждения и определение возможности получения лаковых покрытий с заданными свойствами. Для достижения поставленной цели в работе решались следующие основные **задачи**:

- Провести синтезы блокированных аминоксодержащим агентом полиизоцианатов и проанализировать их продукты
- Исследовать параметры и оценить стабильность эмульсий полученных изоцианатов и эпоксиаминных аддуктов при различных степенях нейтрализации;
- Исследовать параметры и оценить стабильность совместных эмульсий полученных изоцианатов и эпоксиаминных аддуктов при различных степенях нейтрализации

- Исследовать особенности процессов электроосаждения полученных компонентов системы и выбрать оптимальные параметры нанесения;
- Провести испытания покрытий на основе полученных эмульсий пленкообразующих.
- Исследовать влияние функциональных добавок на стабильность эмульсий и свойства покрытий

Научная новизна. Научная новизна диссертационной работы заключается в установлении закономерностей влияния химической структуры пленкообразующих на основе блокированных полиизоцианатов и аминных аддуктов на стабильность эмульсий для получения покрытий с заданными свойствами (прочность, адгезия, защитные свойства).

Показано, что введение в структуру изоцианата азот-содержащего блокирующего агента дает возможность получать водные эмульсии с низким размером частиц, стабильность достигается при степени нейтрализации, близкой к 100%.

Установлено, что стабильность эмульсий, совмещенных с аминными аддуктами блокированных изоцианатов, значительно зависит от стабильности каждого компонента. Размер частиц в совмещенных эмульсиях определяется молекулярной массой смолы.

Показано, что наибольшую стабильность проявляют эмульсии, в которых нейтрализующим агентом выступает молочная кислота, а также при одинаковых степенях нейтрализации наиболее низкая электропроводность наблюдается также для эмульсий с молочной кислотой в качестве нейтрализатора, что, как предположили, связано константой диссоциации нейтрализующего агента.

При исследовании эмульсий на основе аддуктов акриловых сополимеров с различным содержанием третичного азота в составе показано, что высокое содержание азота приводит к формированию гелевой структуры даже при неполной нейтрализации – не более 50 %.

Теоретическая и практическая значимость результатов диссертации заключается в разработке научно обоснованных подходов к получению пленкообразующих веществ на основе блокированных изоцианатов для систем катодного электроосаждения, что позволяет получить равномерные по толщине покрытия на изделиях со сложной конфигурацией с отличными антикоррозионными свойствами. В ходе работы разработаны составы катодно-осаждаемых лаков на основе гибридных

эпокси-акрилатных плёнкообразователей, отверждаемых блокированными изоцианатами. Предложенные композиции обеспечивают получение покрытий с высоким уровнем эксплуатационных свойств. В ходе исследования выявлены закономерности влияния функциональных добавок различной природы и их концентрации на стабильность эмульсионных систем и свойства формируемых покрытий. Это создаёт основу для оптимизации рецептур с учётом конкретных производственных требований. Также разработаны практические рекомендации по ведению процесса: режимам электроосаждения (напряжение, плотность тока, время, температура), операциям промывки и термоотверждения, а также методикам контроля качества готовых покрытий.

Методология и методы исследования, степень достоверности результатов. В работе использованы следующие основные методы исследования: Спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ИК-Фурье спектроскопия, КР спектроскопия, ГПХ, потенциодинамические исследования коррозионной стойкости, метод динамического светорассеяния, также стандартизированные методики исследования физико-механических и адгезионных свойств покрытий.

Положения, выносимые на защиту:

- Процесс получения водоразбавляемых блокированных изоцианатов и исследование их стабильности
- Влияние электрокинетического потенциала и гидродинамического диаметра отдельных компонентов эмульсии на значения данных параметров совмещенных эмульсий.
- характеристика олигомеров и сополимеров для получения водоразбавляемых пленкообразующих веществ.
- зависимости влияния природы и концентрации кислот-нейтрализаторов (уксусная, молочная, сульфаминовая) на процесс образования четвертичных аммониевых солей, определяющих водорастворимость полиэлектролита, а также на гидродинамический диаметр капель и стабильность эмульсий во времени.
- Параметры нанесения покрытий, методом катодного электроосаждения, особенности технологические режимы (напряжение, время), позволяющие получать покрытия с высоким уровнем эксплуатационных характеристик.
- Влияние функциональных добавок на внешний вид и стабильность эмульсий покрытий, получаемых методом катодного электроосаждения

Личный вклад автора. Автором выполнен анализ литературных данных по теме диссертации, синтезированы эпоксиаминный аддукт и гибридные эпокси-акрилатные плёнообразователи, приготовлены их водные эмульсии с блокированными изоцианатами, проведены исследования влияния функциональных добавок на стабильность эмульсий, получены серии покрытий методом катодного электроосаждения, проанализированы и обобщены экспериментальные данные.

Апробация работы. Основные результаты диссертации представлены на Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ-2024» (Россия, Москва, 12-26 апреля 2024 г.), Научно-производственном форуме «Полимерум-2024» (Россия, Москва, 2-4 октября 2024г.), XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists «MENDELEEV 2024» (Россия, Санкт-Петербург, 2-4 сентябрь 2024г.), XX Международном конгрессе молодых учёных по химии и химической технологии «МКХТ 2024» (Россия, Москва, 15-17 октября 2024г.), Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ-2025» (Россия, Москва, 11-25 апреля 2025 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 3 статьи, из них 1 рецензируемых в международных базах Web of Science, Scopus и 2 из перечня ВАК. Отдельные разделы диссертации представлены на 5 научных конференциях, в том числе с международным участием, которые включены в сборники тезисов конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 121 страницах машинописного текста и включает в себя введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение, список сокращений, список литературы из 83 источников, приложение. Работа содержит 31 таблицу и 46 рисунков.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, определены цель и задачи исследования, раскрыты научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе проведён анализ литературных данных по пленкообразующим веществам для КЭО. Рассмотрены история развития метода, химия эпоксидных и акрилатных плёнообразователей, механизмы отверждения блокированными изоцианатами. Проанализированы типы функциональных добавок (пеногасители,

коалесценты, эмульгаторы, биоциды) и методы контроля качества. На основе обзора сформулированы цель и задачи диссертационного исследования.

Во второй главе приведены экспериментальные методы синтеза эпоксиаминного аддукта и акрилового сополимера, методики исследования плёнообразующих и покрытий на основе блокированных изоцианатов, полученных методом катодного электроосаждения.

В третьей главе приведены исследования блокированных изоцианатов, эпоксиаминного аддукта и акрилового сополимера. Исследование стабильности водных эмульсий пленкообразующих. Изучение параметров их нанесения и свойств покрытий, полученных методом КЭО.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Блокированные изоцианаты

Для получения блокированных изоцианатов были выбраны ароматический циклический и алифатический продукты: тример гексаметилендиизоцианата (HDX-100), изофорондиизоцианат (IPDI) и аддукт толуилендиизоцианата (TDI). Для каждого изоцианата в качестве блокирующих агентов использовали диметилэтаноламин, бутилгликоль и бутанол.

1.1 Синтез блокированных изоцианатов

Блокированный TDI получали в ходе взаимодействия с блокирующими агентами (Рисунок 1).

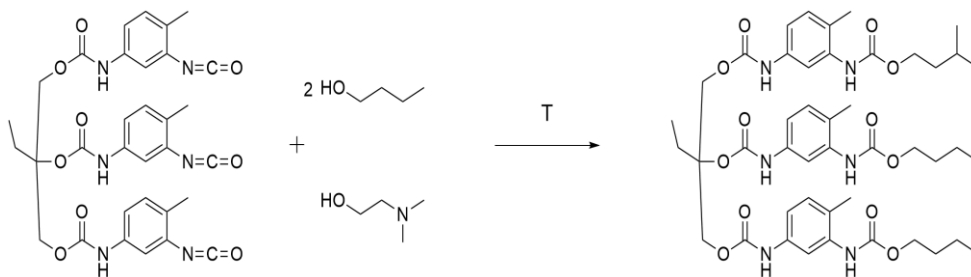


Рисунок 1 – Схема взаимодействия полиизоцианата с блокирующими агентами

Структуру полученного изоцианата подтверждали с помощью ^1H ЯМР спектра, приведен на рисунке 2.

Методом ЯМР-спектроскопии подтверждена структура синтезированного блокированного изоцианата: зафиксированы характерные сигналы углеводородных фрагментов, метильных групп у бензольного кольца, а также наличие уретановой группы (Рисунок 2).

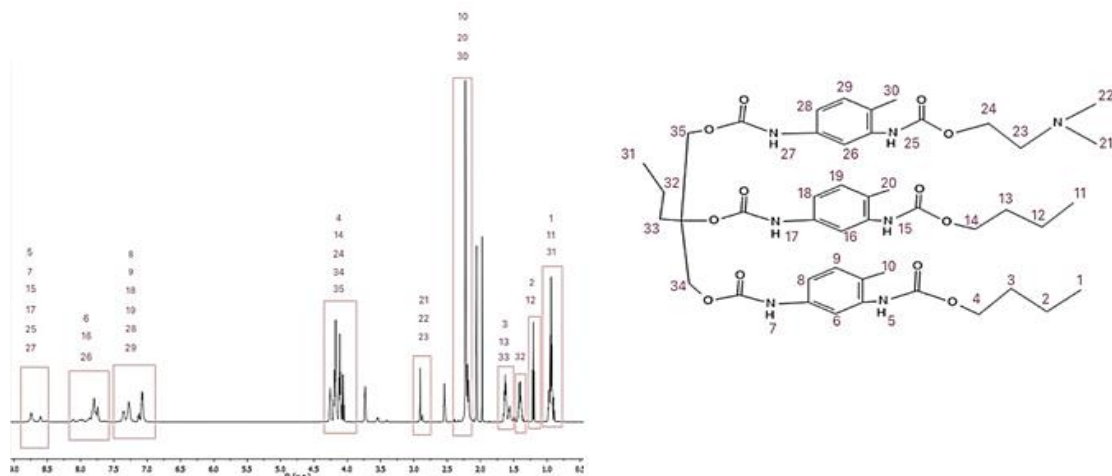


Рисунок 2 – ЯМР-спектр блокированного изоцианата

Для улучшения гибкости и более точного регулирования свойств эмульсии получали преполимер на основе IPDI. Синтез блокированного изоцианатного преполимера IPDI осуществляли в две стадии (Рисунок 3).

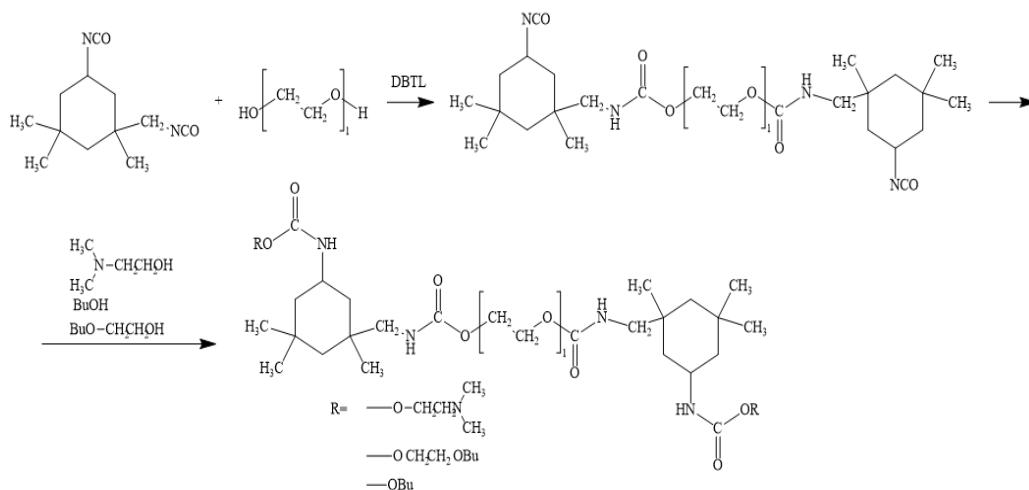


Рисунок 3 – Схема синтеза блокированного изоцианата преполимера (IPDI-PEG-400)

На первой стадии получали преполимер изофорондиизоцианата (IPDI-PEG-400) реакцией ПЭГ-400 с изофорондиизоцианатом в присутствии катализатора дибутилдилаурата олова (DBTL). На второй стадии преполимер взаимодействовал со смесью бутанола, бутилцеллозольва и диметилэтаноламина, что обеспечило гидрофильность системы и введение третичных аминогрупп, способных после нейтрализации кислотами переходить в водорастворимую солевую форму.

Методом ЯМР-спектроскопии подтверждено образование преполимера изофорондиизоцианата (появление сигналов, характерных для уретановых фрагментов и основной цепи ПЭГ), а также наличие в конечном блокированном продукте сигналов,

соответствующих введённым гидрофильным и бутильным группам. ИК-спектроскопия показала полное исчезновение полосы поглощения изоцианатных групп (2240 см^{-1}), что свидетельствует об успешном протекании реакции блокирования (Рисунок 4).

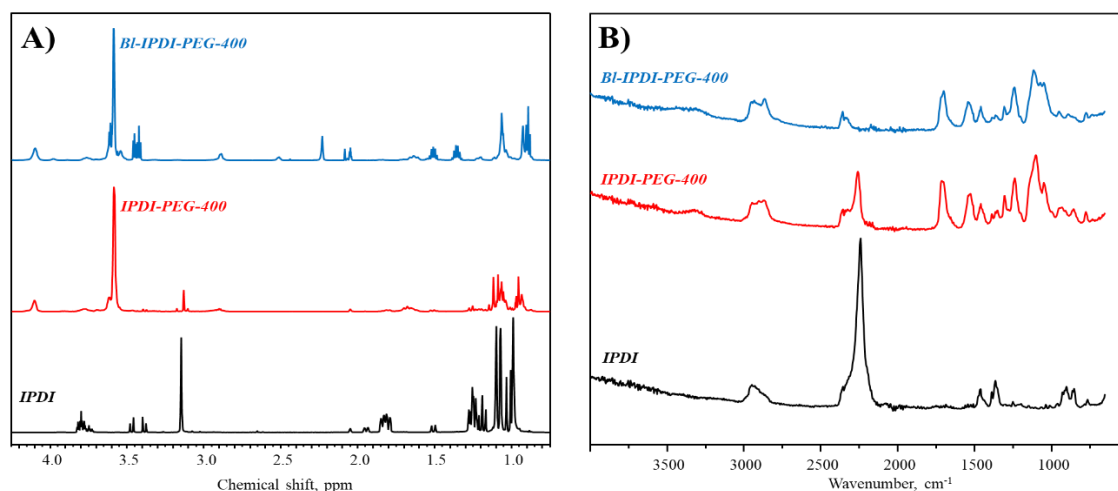


Рисунок 4 – ЯМР (А) и ИК-спектроскопия (В) спектров исходного IPDI, IPDI-PEG-400 и BI- IPDI-PEG-400

HDX-100 блокировали аналогично предыдущим экспериментам (Рисунок 5). Спектральный анализ подтвердил исчезновение полосы изоцианатных групп и появление сигнала, характерного для уретановых фрагментов (Рисунок 6).

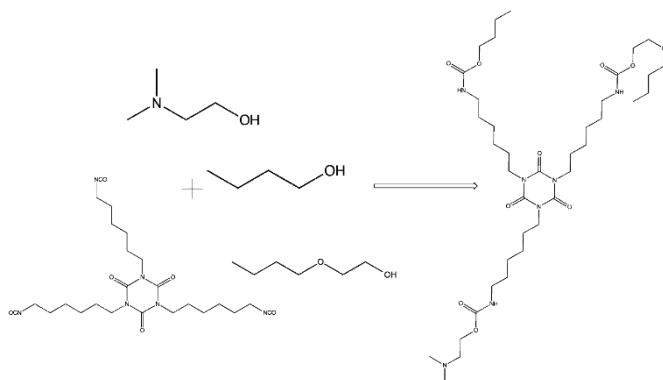


Рисунок 5 – Схема синтеза блокированного HDX-100

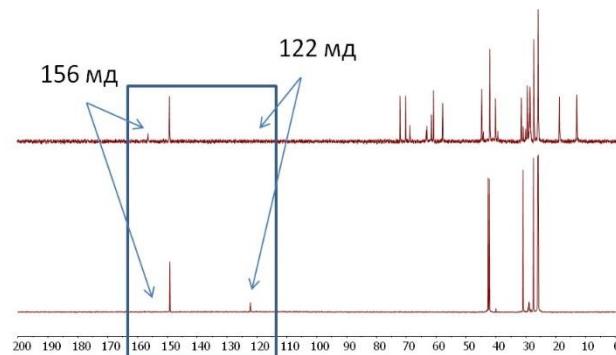


Рисунок 6 – ^{13}C ЯМР-спектры соединений HDX-100

1.2 Стабильность блокированных изоцианатов

На основе полученных блокированных изоцианатов были получены эмульсии при нейтрализации молочной кислотой (Таблица 1).

Полученные эмульсии исследовали методом ДСР. На слайде представлены распределения диаметров частиц, усредненные по интенсивности светорассеяния. Эмульсии HDX-100 обладают частицами больших размеров.

Таблица 1 Параметры эмульсий блокированных изоцианатов

Образец	HDX-100 нейтр.75 %	HDX-100 нейтр.90 %	HDX-100 нейтр.100 %	Prep IPDI нейтр.75 %	Prep IPDI. нейт р. 90%	Prep IPDI нейт р. 100%	TDI нейт р. 100%
$d_{\text{ч}}$, нм	98	98	136	27	37	66	54
Дзета-потенциал	17	19	23	13	17	29	33
pH	6,5	6,2	5,0	7,0	6,3	5,0	5,4
Электропроводимость, мСм/см	2,1	2,9	3,54	1,43	1,9	2,12	1,7

Примечание: $d_{\text{ч}}$ – диаметра частиц.

Также можно наблюдать для каждого изоцианата закономерное увеличение дзета-потенциала при повышении степени нейтрализации.

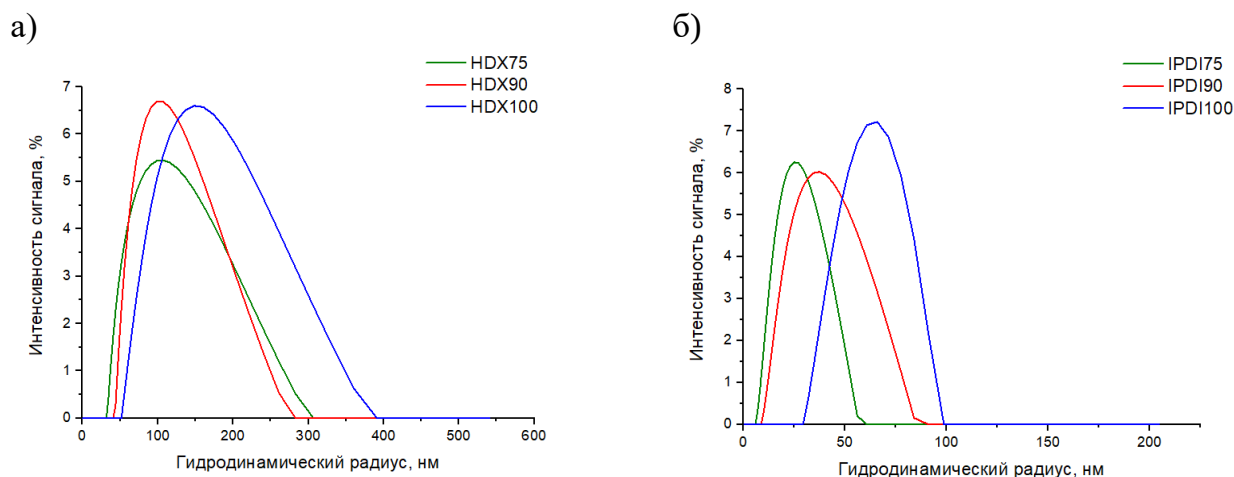


Рисунок 7 – Распределение гидродинамических диаметров частиц эмульсий на основе а) HDX-100 и б) IPDI, усредненных по интенсивности сигнала

2. Эпоксисаминные аддукты

В качестве олигомерных пленкообразующих были получены эпоксисаминные аддукты на основе эпоксидных смол различной молекулярной массы, а также аддукт сополимеров бутилметакрилата и глицидилметакрилата взятых в мольном соотношении 7:3 и 8:2 и диэтаноламина (Рисунок 8, таблица 2).

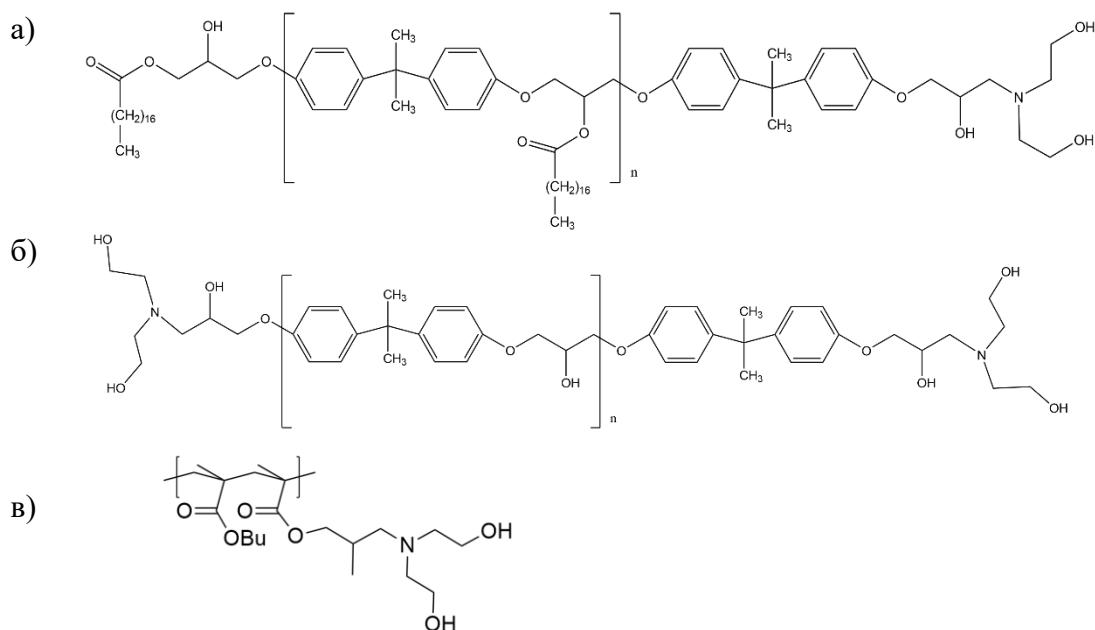


Рисунок 8 – Структура аддуктов а) модифицированной стеариновой кислотой эпоксидной смолы (мод. смола) б) немодифицированной эпоксидной смолы (немод. смола) в) акрилового сополимера

Содержание азота важный показатель, который зависит от количества введенного амина при проведении реакции полимераналогичного превращения. При нейтрализации по атому азота (третичного амина) происходит образование четвертичной аммонийной соли, которая определяет процесс диссоциации полиэлектролита и проводимость рабочего раствора.

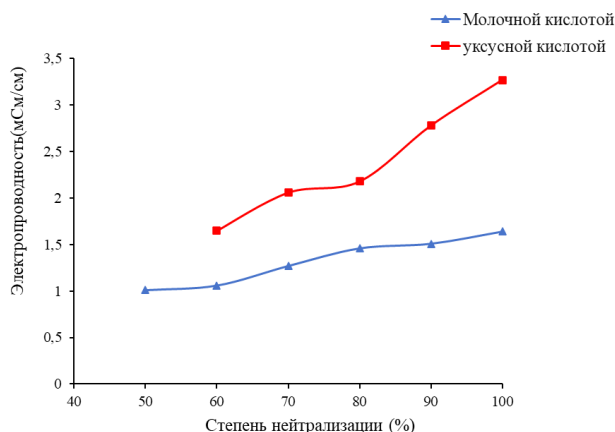
Таблица 2 – Свойства исследуемых аддуктов

Параметр	Значение				
	сополимер 8:2	сополимер 7:3	ЭАА Мод. смолы	ЭАА Мод. смолы	ЭАА немод. смолы
M_n	77000	70000	1000	1700	1100
PDI	2,5	2,33	-	-	-
Содержание N, масс %	1,75	2,7	1,4	0,8	2,03

2.1 Стабильность эпоксиаминных аддуктов на основе акрилового сополимера

Сополимер с соотношением мономеров 7:3 (бутилметакрилат к глицидилметакрилату) при нейтрализации формирует структуру высоковязкого геля. Была изучена зависимость параметров эмульсий аддукта на основе акрилового сополимера от степени нейтрализации (Рисунок 9).

а)



б)

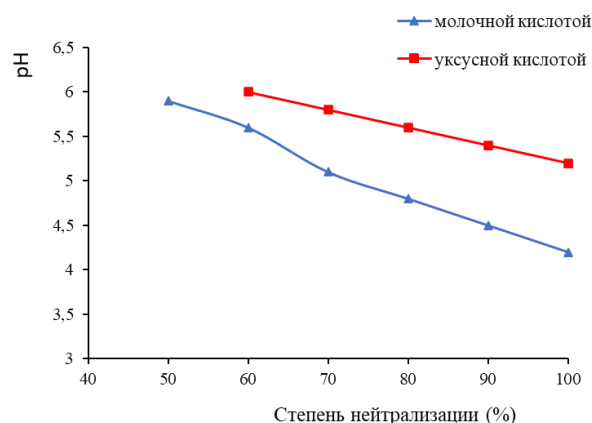


Рисунок 9 – Зависимость а) электропроводности б) pH эмульсий аддукта на основе акрилового сополимера от степени нейтрализации

Таблица 3 – Свойства эмульсий аддуктов акриловых сополимеров

Показатель	Сополимер 8:2 с молочной кислотой	Сополимер 8:2 с уксусной кислотой
Диаметр частиц, нм	230	635
Дзета-потенциал, мВ	48	43

В качестве нейтрализующих агентов рассмотрели молочную и уксусную кислоты и следует отметить, что обе эмульсии характеризуются высоким значением дзета-потенциала, что свидетельствует об их стабильности (Таблица 3). Но эмульсия с уксусной кислотой в качестве нейтрализатора имеет частицы значительно большего диаметра. Предпочтительным нейтрализующим агентом в данном случае является молочная кислота.

2.2 Стабильность эпоксиаминных аддуктов на основе эпоксидных смол

Эпоксиаминные аддукты были нейтрализованы молочной кислотой. Изучены параметры эмульсий (Таблица 4). Наиболее стабильными являются эмульсии при степени нейтрализации 100 %.

Таблица 4 – Параметры эмульсий эпоксиаминных аддуктов

Показатель	HeМодЭАА Ст. нейтр. 100%	МодЭАА ММ 1700 Ст. нейтр. 100%	Мод ЭАА ММ 1000 Ст. нейтр. 100%
d_n , нм	91	260	205
Дзета-потенциал, мВ	42	37	29
pH	5,1	5,5	5,3
Электропроводность, мСм/см	3,3	2,1	3,6

Распределение частиц эмульсий достаточно узкое и мономодально (Рисунок 10).

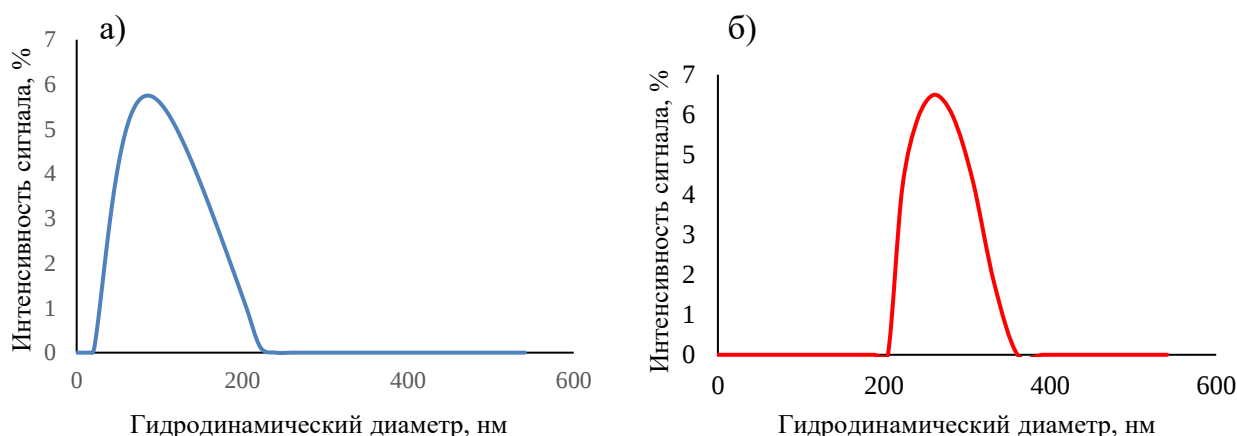
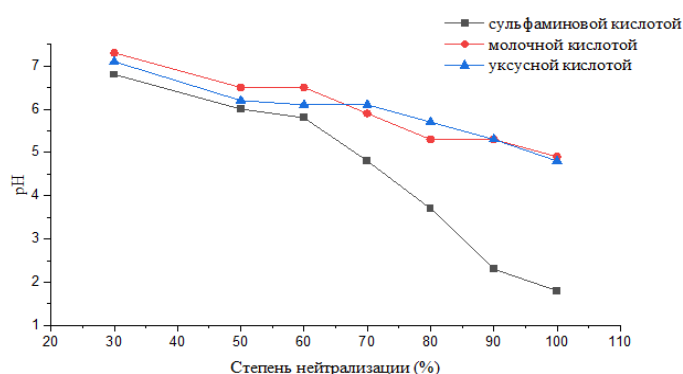


Рисунок 10 – Распределение гидродинамических диаметров частиц эмульсий на основе а) немод. ЭАА б) мод. ЭАА, усредненных по интенсивности сигнала

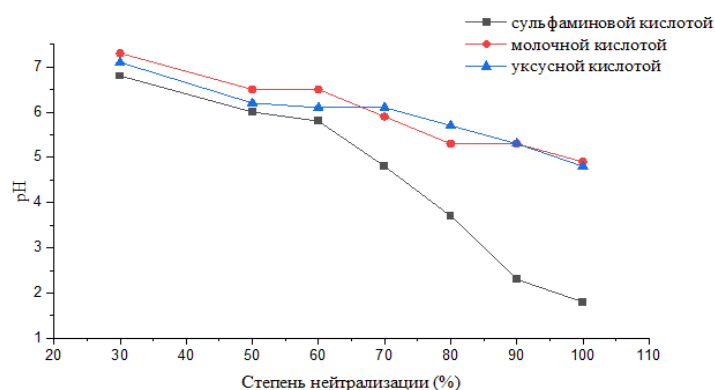
3 Стабильность совмещенных аддуктов и блокированных изоцианатов

Стабильность эмульсий на основе низкомолекулярной смолы и бл. TDI (ζ -потенциал >30 мВ) достигается при нейтрализации предварительно совмещённых растворов плёнкообразующего и блокированного изоцианата.

а)



б)



При переходе от уксусной кислоты к сульфаминовой снижается pH и растёт электропроводность, однако её значения превышают оптимальные для нанесения.

С увеличением степени нейтрализации pH закономерно падает: для уксусной и молочной кислот – до 5, для сульфаминовой – до 2. Электропроводность возрастает с ростом степени нейтрализации, причём наименьшие значения – для молочной кислоты, наибольшие – для сульфаминовой (Рисунок 11).

Рисунок 11 – Зависимость pH (а) и электропроводность (б) эмульсии от степени нейтрализации

Получены системы модифицированная смола с блокированным преполимером изофорондиизоцианата (МодПреп) и с блокированным HDX-100 (МодHDX), а также немодифицированная смола с теми же изоцианатами (HeМодПреп и HeМодHDX). Установлены зависимости pH и электропроводности этих эмульсий от степени нейтрализации (Рисунок 12).

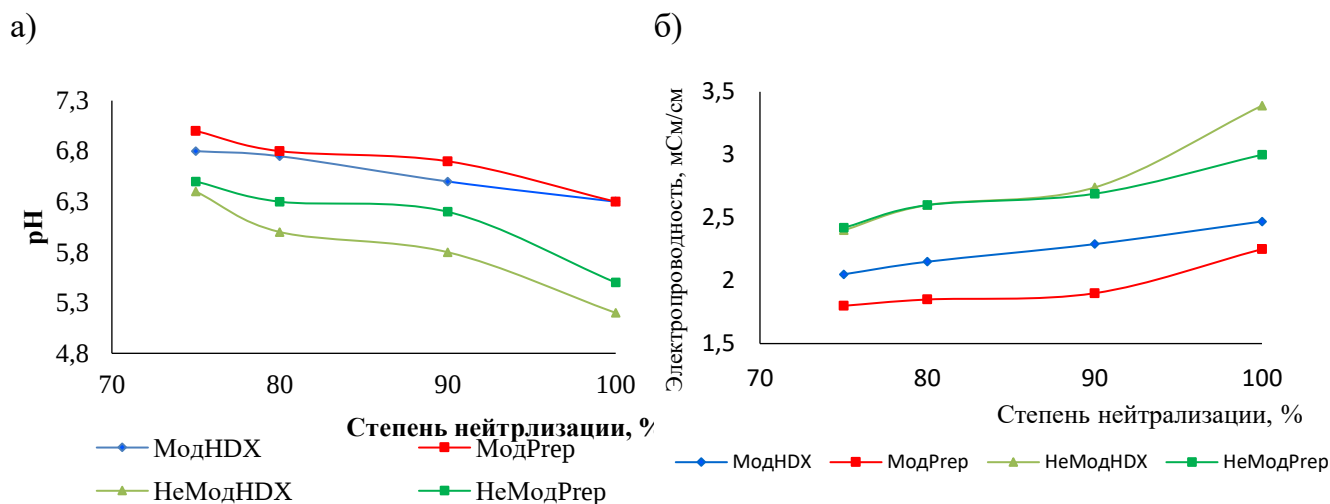


Рисунок 12 – Зависимость pH (а) и электропроводности (б) эмульсии на основе среднемолекулярной смолы от степени нейтрализации

С повышением степени нейтрализации pH закономерно снижается, а электропроводность возрастает, что согласуется с данными для индивидуальных компонентов.

4 Процесс электроосаждения эмульсий

Изучены параметры наиболее стабильных эмульсий, для которых проведены эксперименты по электроосаждению (Таблица 5). Установлено снижение ζ -потенциала для системы МодПреп, что свидетельствует о её пониженной стабильности.

Таблица 5 – Параметры эмульсий на основе аддуктов смол

Эмульсия системы пленкообразующих	ζ -потенциал	Размер частиц, нм
Мод. ЭАА MM 1000 +блокированный TDI	33	92
Мод. ЭАА MM 1700 +блHDX 90% нейтрализации	34	145
Мод. ЭАА MM 1700 и блPrepIPDI 100% нейтрализации	24	58
Немод. ЭАА MM 1700 и +блHDX 100% нейтрализации	23	107
Немод. ЭАА MM 1700 и блPrepIPDI 80% нейтрализации	15	44
Аддукт сополимера 8:2 и HDX100	50	217

Эмульсии наносились методом катодного электроосаждения при 28 °С, варьируя напряжение и время осаждения. Параметры процесса приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Условия электроосаждения эмульсий

Система пленкообразующего	Макс. Напряжение нанесения, В	Макс. Время нанесения, с	Оптимальные параметры (толщина 20 мкм)	Появление дефектов
Мод. ЭАА ММ 1000 +блокированный TDI	120	60	U 40 В τ 30 с	U > 40 В τ > 30 с
Немод. ЭАА ММ 1700 и +блHDX	200	90	U 90 В τ 30 с	U < 90 В стекание
Мод. ЭАА ММ 1700 +блHDX	180	90	U 60 В τ 30 с	U > 120 В τ >60 с незначительные дефекты
Немод. ЭАА ММ 1700 и блPrepIPDI	200	90	U 60 В τ 30 с	U < 60 В стекание
Мод. ЭАА ММ 1700 и блPrepIPDI	200	90	-	Дефекты на всех режимах
Аддукт сополимера 8:2 и HDX	180	60	U 50 В τ 30 с	U > 60 В τ >60 с значительные дефекты после 60 В

При повышении напряжения происходит срыв осадка, при этом дефекты нарастают при повышении напряжения и времени нанесения. Изучены свойства покрытий, полученных при оптимальных параметрах (Таблица 7).

Таблица 7 – Свойства покрытий, полученных при оптимальных параметрах

Показатель	Мод. ЭАА ММ 1000 +блокированный TDI	Мод. ЭАА ММ 1700 + блHDX	Аддукт сополимера 8:2 и HDX
Толщина покрытия, мкм, ГОСТ 31993 - 2013	18-20	18-20	18-20
Адгезия, балл, ГОСТ 31149 - 2014	0	0	0
Эластичность пленки при изгибе, мм, ГОСТ 6806-73	1	1	1
Прочность при ударе, см, ГОСТ 4765 - 73	100	100	100

Как видно, для всех покрытий, полученных при оптимальных параметрах, достигаются высокие значения физико-механических свойств и адгезии.

5 Функциональные добавки в эмульсии на основе эпоксиаминного аддукта и блокированного полиизоцианата

В работе исследованы функциональные добавки различных типов: коалесцент (Filmer IBT), пеногасители (Depol CFC-127W на основе алкилэфира полиоксиэтилена и SERDAS DF 7010 на минеральном масле), эмульгатор (Surfynol 104 – gemini-ПАВ), биоцид (Неомид 122, содержащий изотиазолиноны), а также выравнивающая смачивающая добавка (Letch CFC-407W на основе диоктилсульфосукцината натрия).

Коалесцент вводили в количестве 0,03–0,12 масс. %. Оценка внешнего вида и свойств покрытий показала их высокое качество (Таблица 8); толщина образцов различалась не более чем на 1 мкм.

Таблица 8 – Оценка дефектов покрытий

Оценка внешнего вида по ГОСТ 9.407	Содержание коалесцента в эмульсии, %			
	0	0,03	0,06	0,12
Количество дефектов, балл	3	1	0	3-4
Размер дефектов, балл	3	2	0	3

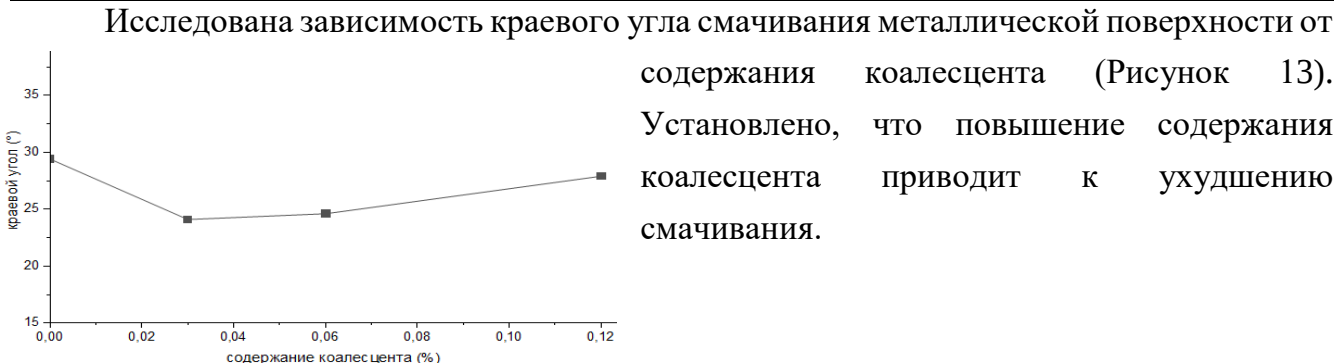


Рисунок 13 – Зависимость краевого угла от содержания коалесцента

Таблица 9 – Внешний вид зараженных проб

Содержание биоцида	0,00 %	0,25 %	0,40 %	0,60 %
Внешний вид проб				

Эффективность биоцида оценивали по площади поражения питательной среды, заражённой микроорганизмами. В образце без биоцида очаги поражения появились в первые сутки, тогда как при

введении 0,25–0,6 масс. % биоцида они отсутствовали более 240 ч. (Таблица 9).

Оба исследованных пеногасителя эффективно снижают высоту пенного столба. Их действие проявляется уже при минимальных добавках и сохраняется в системах длительное время (Рисунок 14).

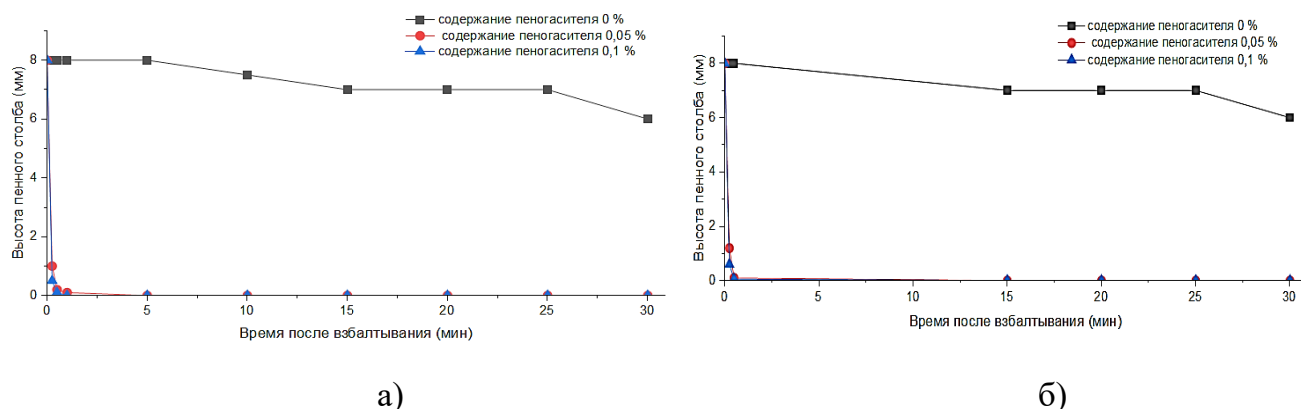


Рисунок 14 – Эффективность пеногашения с использованием добавки на основе минерального масла а) и алкилэфир полиоксиэтилена б)

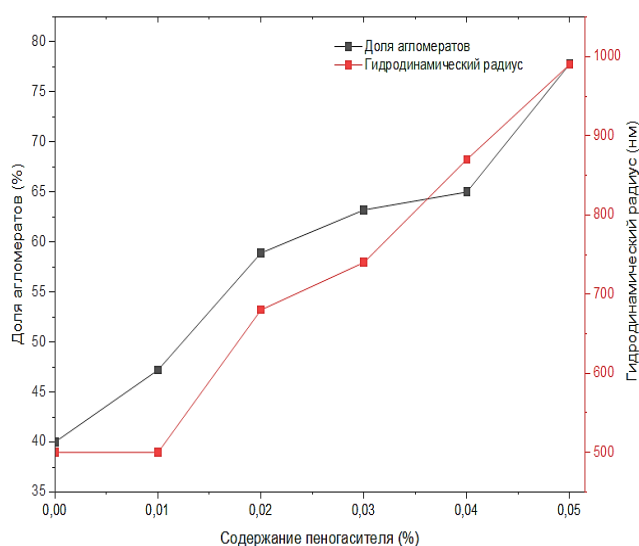
Несмотря на эффективное подавление пенообразования, внешний вид электроосаждённых покрытий оказался неудовлетворительным (наличие непокрытых участков), что ожидалось для добавки на основе минерального масла и силикона (Таблица 10).

Таблица 10 – Внешний вид покрытий, полученных при электроосаждении эмульсий с добавкой пеногасителей

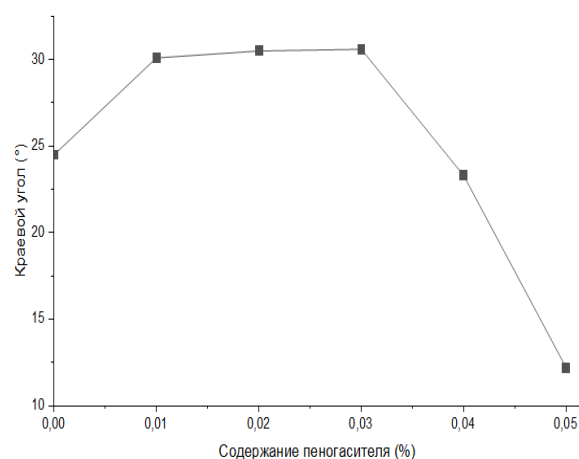
Оценка внешнего вида по ГОСТ 9.407	Содержание добавки в эмульсии, % масс.			
	SERDAS DF 7010		DEPOL CFC-127W	
	0,05	0,1	0,02	0,05
количество дефектов, балл	5	5	5	5
размер дефектов, балл	3	3	3	5

Для выяснения причин появления значительных дефектов исследованы стабильность эмульсии и смачивание металлической поверхности композицией (Рисунок 15).

Пеногаситель на основе алкилэфира полиоксиэтилена способствует образованию агломератов, снижая агрегативную устойчивость эмульсии и препятствуя равномерному осаждению покрытия. Краевой угол смачивания минимален при максимальной дозировке добавки, но при этом на покрытии присутствуют дефекты. Предположили, что гидрофильный пеногаситель вытесняет пленкообразующее из приповерхностного слоя, вызывая образование кратеров. Подобные пеногасители не могут быть применены в исследуемых системах.



а)



б)

Рисунок 15 – Зависимость доли крупных агломератов и их размера от концентрации пеногасителя (на основе алкилэфир полиоксиэтилена) (а) и зависимость краевого угла от содержания пеногасителя(б)

Эффективность выравнивающей добавки оценивали по шероховатости покрытий (Таблица 11) Установлено, что с увеличением её содержания шероховатость поверхности уменьшается, что выражается в снижении параметров R_a и R_z и свидетельствует о сглаживании покрытия.

Таблица 11 – Шероховатость поверхности покрытий, полученных при использовании выравнивающей добавки

Отклонения профиля покрытия, мкм	Содержание выравнивающей добавки в эмульсии, % масс.				
	0,00	0,05	0,10	0,20	0,50
R_a	0,36	0,25	0,25	0,15	0,28
R_z	2,08	1,51	1,41	1,29	1,81

Использование эмульгатора снижает количество дефектов покрытий; оптимальной является концентрация 0,5 масс. % (Таблица 12).

Таблица 12 – Дефекты на покрытии, полученном при электроосаждении эмульсий с выравнивающей добавкой

Оценка внешнего вида по ГОСТ 9.407	Содержание выравнивающей добавки в эмульсии, % масс.			
	0,05	0,1	0,2	0,5
количество дефектов, балл	2	2	1	4
размер дефектов, балл	2	3	2	3

Поскольку эмульгатор и выравнивающая добавка относятся к смачивающим агентам, их совместимость проверяли в отдельном эксперименте. Установлено, что введение функциональных добавок в выбранных концентрациях не снижает адгезию к стали и прочность покрытия при ударе, что подтверждает возможность их применения в данной системе. В таблице 13 приведены результаты испытаний эмульсии с сочетанием

3 основных добавок и приведено сравнения свойств покрытий с эмульсией без добавок и с требованиями, предъявляемым к показателям покрытий, полученных на основе импортных материалов.

Таблица 13 – Свойства покрытий, полученных при электроосаждении эмульсий с добавкой эмульгатора, коалесцента и биоцида

Наименование показателя	Свойства покрытий на основе эмульсий		Требования к покрытиям на основе серийных эмульсий импортных аналогов
	без функциональных добавок	С применением функциональных добавок	
Толщина, мкм	18	21	18-22
Адгезия методом решетчатого надреза, балл ГОСТ 31149-2014	0	0	0-1
Прочность при ударе, см ГОСТ 4765-73	100	100	≥ 50
Эластичность пленки при изгибе, мм ГОСТ 6806-73	1	1	≤ 5
Количество дефектов, балл ГОСТ 9.407	3	0	0
Размер дефектов, балл ГОСТ 9.407	3	0	0

Видно, что свойства разработанной эмульсии с включением добавок не уступают свойствам покрытий, полученных для эмульсии без внесенных добавок. Таким образом, выявили, что применение функциональных добавок в оптимальной дозировке позволяет получать качественные покрытия и также улучшает стабильность эмульсий при хранении и защищает от патогенных воздействий. Установленные закономерности справедливы и для других исследуемых систем пленкообразующих.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам диссертационной работы можно сделать следующие **выводы**:

1. Показано, что введение в структуру изоцианатов азот-содержащего блокирующего агента дает возможность получать водные эмульсии с низким размером частиц, стабильность достигается при степени нейтрализации, близкой к 100%.

2. Показано, что наибольшую стабильность проявляют эмульсии, в которых нейтрализующим агентом выступает молочная кислота, а также при одинаковых степенях нейтрализации наиболее низкая электропроводность наблюдается также для эмульсий с молочной кислотой в качестве нейтрализатора, что, обусловлено константой диссоциации нейтрализующих агентов кислот.

3. Установлено, что стабильность эмульсий, совмещенных с аминными аддуктами блокированных изоцианатов, значительно зависит от стабильности каждого

компонента. Размер частиц в совмещенных эмульсиях определяется молекулярной массой смолы. Наиболее стабильной эмульсией для электроосаждения является эмульсия на основе среднемолекулярной смолы с блокированным HDX.

4. При исследовании эмульсий на основе аддуктов акриловых сополимеров с различным содержанием третичного азота в составе показано, что высокое содержание азота приводит к формированию гелевой структуры даже при неполной нейтрализации до 50 %.

5. При Исследовании параметров нанесения систем пленкообразующих на основе эпоксидиановых олигомеров и блокированных изоцианатов установлено, что наиболее стабильно процесс протекает при сниженном содержании азота в пленкообразующем. Оптимальное напряжение не превышает 60 В, а время нанесения – 30 с.

6. Свойства полученных покрытий соответствуют требованиям, предъявляемым к покрытиям, получаемым методом катодного электроосаждения.

7. Исследовано влияние функциональных добавок на свойства покрытий, получаемых методом катодного электроосаждения на основе эпоксидианового олигомера. Определено оптимальное содержание коалесцента на основе 2,2,4 – триметил-1,3-пентадиол моноизобутирата, проведено исследование влияния пеногасителей на внешний вид покрытий и стабильность эмульсий, определено оптимальное содержание эмульгатора в системе и его положительное влияние на стабильность эмульсий, установлена минимальная эффективная концентрация биоцида в эмульсии, а также проведены исследования влияния выравнивающей добавки на внешний вид и свойства покрытий.

Дальнейшее развитие данной технологии будет направлено на подавления гелеобразования, оптимизация выбора нейтрализующих агентов, предотвращение стекания немодифицированных смол, поиск совместимых пеногасителей, снижение температуры отверждения и проведение промышленных испытаний разработанных составов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ:

1. **Ahkar Kaung Myint.** Synthesis of novel acrylic film-forming polymers for cataphoretic coatings / **Ahkar Kaung Myint**, Adam A. Ozodoev, Daniil T. Rodnikov [et al.] // *Reactive and Functional Polymers* 225 (2026) 106776. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2026.106776> (Web of Science, Scopus).

2. **Акар Каунг Мьинт.** Функциональные добавки в эмульсии для катафореза на основе низкомолекулярного эпоксиаминного аддукта и блокированного полиизоцианата / **Акар Каунг Мьинт**, Н.В. Куровой, Д.Т. Родников, А.А. Силаева. // Химическая Промышленность Сегодня. – 2026 – №.2. – С. 23-30.
3. **Акар Каунг Мьинт.** Стабильность эмульсий на основе низкомолекулярного эпоксидного олигомера и блокированного изоцианата для получения покрытий методом катодного электроосаждения / **Акар Каунг Мьинт**, Курова Н.В., Родников Д.Т., Силаева А.А., Карпова Е.А., Солдатов М.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2026. – том 62, №.1. – С. 113-122.
4. Горбунова А. О. Исследование влияния параметров электроосаждения на процесс нанесения и стабильность композиций на основе водоразбавляемых олигомеров для получения покрытий методом катодного электроосаждения / Горбунова А. О., **Акар Каунг Мьинт**, Силаева А.А. // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2024» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова [Электронный ресурс]. – М.: МОО СИПНН Н.Д. Кондратьева, 2024. ISBN 978-5-901-64042-5.
5. Силаева А.А. Тенденции в химии смол для покрытий получаемых методом катодного электроосаждения / Силаева А.А., Малявина Я.М., **Акар Каунг Мьинт** // Научно-производственный форум «Полимерум-2024», Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2024. – С. 84.
6. Rodnikov D.T. The Preparation of a paint coating based on an acrylic polymer and a blocked isocyanate utilizing the cathodic electrodeposition method / Rodnikov D.T., **Ahkar Kaung Myint**, Malyavina Y.M., Ozdоеv A.A., Silaeva A.A., Soldatov M.A. // XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists «MENDELEEV 2024» St Petersburg, Russia September 2-6, 2024. P.241.
7. **Акар Каунг Мьинт.** Исследование стабильности водных систем на основе блокированных изоцианатов для применения в катафорезных покрытиях / **Акар Каунг Мьинт**, Родников Д.Т., Горбунова А.О., Курова Н.В., Малявина Я.М., Силаева. А.А. // XXXVIII Международная конференция молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2024», Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXVIII, № 6 (285). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2024. – 161 с.
8. **Акар Каунг Мьинт.** Исследование стабильности водных эмульсий на основе акриловых сополимеров и полиизоцианата / **Акар Каунг Мьинт**, Силаева А.А., Солдатов М.А., Оздоев А.А., Родников Д.Т. // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2025» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2025. ISBN 978-5-317-07418-0.