

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

На правах рукописи



Акар Каунг Мьинт

**Пленкообразующие вещества на основе блокированных изоцианатов
для материалов наносимых методом катодного электроосаждения**

**2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и
КОМПОЗИТОВ**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
к.т.н. Силаева А. А.

Москва – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1 История метода	10
1.2 Принципы, лежащие в основе процесса электроосаждения лакокрасочных материалов.....	11
1.3 Сущность метода	13
1.4 Технологические параметры процесса электроосаждения	15
1.5 Подготовка поверхности.....	17
1.6 Дефекты покрытий	18
1.7 Типичные компоненты лакокрасочной композиции, наносимой электроосаждением	19
1.7.1 Изоцианатный отвердитель	20
1.7.2 Пленкообразующие вещества	21
1.7.3 Эпоксидные смолы	22
1.7.4 Акриловые пленкообразующие вещества	24
1.8 Классификация грунтовок для катодного электроосаждения.....	27
1.9 Функциональные добавки, применяемые в лакокрасочных материалах для катодного нанесения	30
1.9.1 Пеногасители	30
1.9.2 Коалесцирующие добавки	32
1.9.3 Биоциды (консерванты)	33
1.9.4 Катализаторы отверждения	33
1.9.5 Эмульгаторы	34
1.9.6 Выравнивающие добавки.....	36
1.10 Особенности стабилизации эмульсий на основе полимерных электролитов	36
1.10.1Размер частиц.....	37
1.10.2 Степень нейтрализации.....	38
1.10.3 Аминное число.....	38
Выводы из литературного обзора	40
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	41

2.1 Исходные реагенты и материалы	41
2.2 Методы исследования	42
2.3 Синтез соединений	48
2.4 Получение эмульсий на основе эпоксиаминного аддукта пленкообразующих веществ и блокированного изоцианата	54
2.5 Получение покрытий.....	54
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	56
3.1 Синтез акриловых сополимеров.....	56
3.2 Синтез эпоксиаминного аддукта на основе акриловых сополимеров.....	58
3.3 Синтез блокированного изоцианата преполимера	59
3.4 Разработка и исследование акриловых покрытий.....	60
3.5 Синтез блокированного полиизоцианата	67
3.6 Синтез эпоксиаминного аддукта.....	68
3.7 Создание эмульсии	69
3.8 Получение и исследование покрытий на основе низкомолекулярного эпоксидного олигомера и блокированного изоцианата.....	74
3.9 Влияние функциональных добавок на стабильность эмульсий и свойства покрытий	84
3.9.1 Влияние коалесцента на плёнообразование и свойства покрытий.....	85
3.9.2 Оценка биоцидной активности консерванта в водных эмульсиях	86
3.9.3 Влияние пеногасителя на плёнообразование и свойства покрытий.....	87
3.9.4 Влияние выравнивающей добавки на плёнообразование и свойства покрытий	88
3.9.5 Свойства покрытий, полученных при электроосаждении эмульсий с добавкой эмульгатора, коалесцента и биоцида	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	92
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	95
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	96
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	106
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	122

ВВЕДЕНИЕ

Катодное электроосаждение (КЭО) на сегодняшний день является наиболее технологичным и экологичным методом формирования равномерных грунтовочных слоёв на изделиях сложной конфигурации. Современные требования промышленности, особенно в секторах автомобиле- и машиностроения, 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 придают покрытию атмосферостойкость и эластичность, 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. Промышленное внедрение таких материалов может привести к существенной экономии материальных и финансовых ресурсов за счёт снижения затрат на ремонт и замену повреждённых коррозией деталей. 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 плёнообразователей. 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.

Цель работы – исследование эмульсий систем пленкообразующих на основе блокированных изоцианатов для формирования полиуретановых покрытий методом катодного электроосаждения и определение возможности получения

лаковых покрытий с заданными свойствами. В соответствии с поставленной целью в работе решались такие **задачи**, как:

- Провести синтезы блокированных аминосодержащим 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 грунтовок на основе гибридных эпокси-акрилатных плёнкообразователей, отверждаемых блокированными изоцианатами. Предложенные композиции обеспечивают получение покрытий с улучшенным комплексом 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. Для решения поставленных задач в работе использовался комплекс методов, включающий: спектроскопию ядерного магнитного резонанса на ядрах водорода и углерода (^1H , ^{13}C ЯМР), ИК-Фурье-спектроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния света (КР), гель-проникающую хроматографию (ГПХ), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК),

потенциодинамические испытания на коррозионную стойкость. Кроме того, применялись общепринятые методики оценки физико-механических свойств и адгезии сформированных 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 плёнкообразователи, 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 рецензируемых в международных базах. Отдельные разделы диссертации представлены на 5 научных конференциях, в том числе с международным участием, по которым опубликованы сборники тезисов.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 122 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.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 История метода

Электроосаждение (электрофорез) — это метод нанесения лакокрасочных покрытий, в основе которого лежит движение заряженных частиц краски (ЛКМ) в электрическом поле к поверхности изделия-электрода с противоположным зарядом. Процесс происходит в водной среде и обеспечивает равномерное осаждение покрытия даже на изделиях сложной конфигурации.

В 1809 году явление движения частиц вещества в жидкой среде под действием электрического поля было открыто профессорами Московского университета П. И. Страховым и Ф. Ф. Рейссом. Этот процесс получил название «электрофорез». Промышленное использование электроосаждения началось в 1960-х с технологии анодного нанесения (анафореза). На первом этапе применялись олигомеры, стабильные в водной среде благодаря нейтрализации их карбоксильных групп аминосодержащими веществами. Разработка технологии электроосаждения в Советском союзе стартовала в 1965 году. В качестве первого модельного материала была выбрана водорастворимая эмаль ФЛ-149Э, эксперименты с которой позволили изучить закономерности процесса и определить ключевые технологические параметры. Уже в 1967 году заработала первая советская линия электроосаждения. Благодаря своим преимуществам, метод быстро получил распространение в промышленности, в том числе для окраски стальных и алюминиевых строительных конструкций [1,2,3].

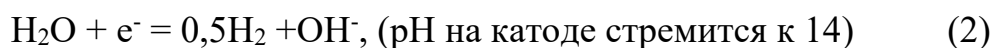
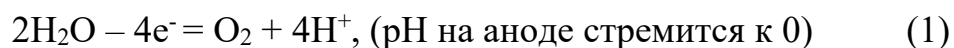
В середине XX века был открыт принцип электроосаждения лакокрасочных материалов из водных растворов. Развитие технологии оказалось столь стремительным, что уже к концу 1970-х годов катодный процесс получил широкое распространение, вытеснив ранее доминировавший анодный метод (анафорез) [4].

Сегодня электроосаждение является ведущим методом нанесения грунтовочных покрытий, что определяет его доминирующее положение в таких отраслях, как автомобилестроение, производство бытовой техники и сельскохозяйственного оборудования [5].

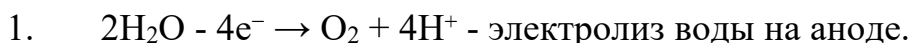
1.2 Принципы, лежащие в основе процесса электроосаждения лакокрасочных материалов

В промышленности существуют два родственных метода электроосаждения: катодный (катафорез) и анодный (анафорез). Их ключевое различие заключается в полярности заряда обрабатываемой детали: при катафорезе изделие является катодом, а при анафорезе — анодом.

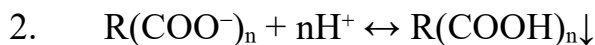
Под воздействием внешнего электрического поля заряженные частицы лакокрасочного материала направляются к поверхности изделия (катоде или аноде). При осаждении они вступают в химическую реакцию, обеспечивающую прочное сцепление с металлом. Этот процесс обеспечивает равномерное покрытие на сложных конфигурациях. Ключевым процессом являются электрохимические реакции, обеспечивающие осаждение частиц и высокую адгезию покрытия. Наибольшую роль играет электролиз воды, вызывающий резкий градиент pH в приэлектродных областях. У анода кислотность среды возрастает до значений, близких к $\text{pH} \approx 0$, в то время как у катода формируется щелочная среда с pH, приближающимся к 14.



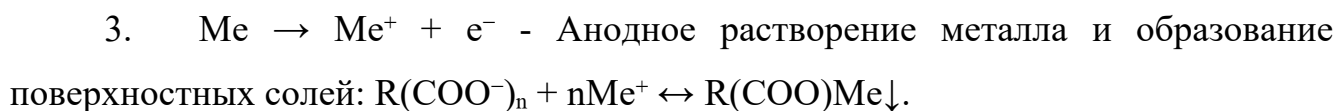
Механизм анафореза реализуется в несколько последовательных стадий [6-8].



Выделение протонов (ионов H^+) в прианодной зоне приводит к её подкислению, в результате чего значение pH опускается примерно до 1.



Взаимодействие пленкообразователя с протонами (ионами H^+) в прианодной зоне вызывает его нейтрализацию и коагуляцию. Это приводит к тому, что растворимые анионы смолы переходят в нерастворимое состояние и осаждаются на поверхности изделия, формируя покрытие.



Данная стадия в значительной степени характерна для медных сплавов. Металлы вроде цинка, никеля и железа растворяются на аноде в меньшей степени. Образование солей на поверхности ухудшает адгезию и коррозионную стойкость итогового покрытия.

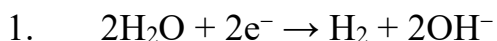
Первоначально технология электроосаждения была создана для автомобильной промышленности. Её внедрение на конвейеры в 1960-х годах стало переломным моментом для всей отрасли. В последующие десятилетия усилия разработчиков были направлены на совершенствование покрытий для достижения максимальной долговечности и высокого качества поверхности.

Основными технологическими недостатками анодного электроосаждения являются:

- Растворение металла подложки в процессе окрашивания;
- Окисление пленкообразователя на поверхности изделия.

Разработка системы катодного электроосаждения в середине 1970-х годов стала ключевым технологическим ответом на запрос рынка к улучшению коррозионной стойкости промышленных покрытий.

Процесс катафореза состоит из нескольких основных этапов [9].



Электролиз воды у катода приводит к созданию области с высокой щёлочностью, где pH 13–14.



Поликатионы пленкообразователя взаимодействуют с гидроксид-ионами (OH^-) в прикатодной зоне. Это вызывает их нейтрализацию, коагуляцию и переход в нерастворимое состояние, что приводит к осаждению на поверхности детали.

В сравнении с анодным методом, катодное электроосаждение обладает следующими преимуществами [10]:

- Покрытия толщиной 20 мкм, полученные катодным методом, превосходят анодные аналоги по коррозионной стойкости в 2–4 раза.
- Нет растворения подложки и повреждения фосфатного слоя.
- Исключена возможность окисления пленкообразователя на катоде.

- Технология обеспечивает практически безотходный цикл за счёт систем ультрафильтрации и рециркуляции растворов.

С 1980-х годов в промышленности начался повсеместный переход от анафореза к катафорезу. В настоящее время катодное электроосаждение (Рисунок 1) является мировым стандартом для нанесения грунтовочного слоя на автомобильные кузова [11].

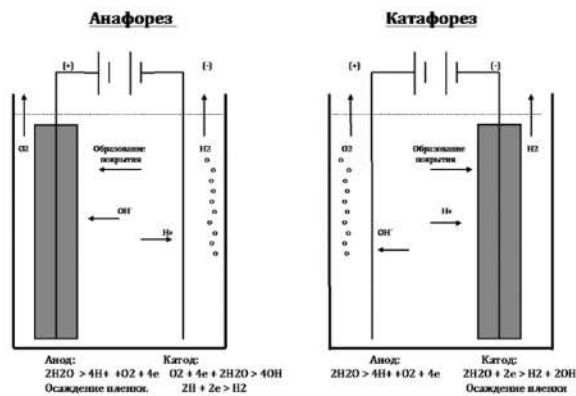
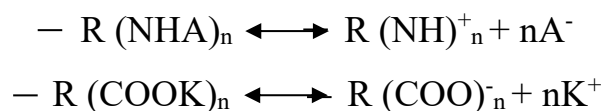


Рисунок 1 – Схемы процессов катодного и анодного электроосаждения.

1.3 Сущность метода

К числу ключевых особенностей процесса электроосаждения, в котором используются водорастворимые пленкообразующие компоненты, относится его протекание в водной среде. В отличие от гальванических методов, здесь отсутствует разряд ионов на электродах. Вместо этого формирование слоя покрытия инициируется химическими превращениями пленкообразователя — реакциями нейтрализации и коагуляции — в зоне, непосредственно прилегающей к электроду. В качестве таких пленкообразователей применяются водорастворимые полимеры: после нейтрализации они диссоциируют на ионы, давая начало стабильным поликатионам (для катодного метода) или полианионам (для анодного):



Где K^+ - катион (NH_4^+ , $R-NH_3^+$, Me^+), A^- - анион кислоты.

Для катодного электроосаждения используются плёнообразователи, содержащие аминокгруппы. При нейтрализации слабой органической кислотой (например, молочной или уксусной) протон кислоты присоединяется к аминокгруппе, образуя водорастворимую четвертичную аммониевую соль [12]. Кроме того, аминокгруппы оказывают ингибирующее действие на коррозионные процессы.

Основными пленкообразователями в современных катодных материалах служат эпоксидные смолы, свойства которых модифицируют путём введения различных модификаторов (акриловые сополимеры, полиуретановые компоненты, вторичные амины) [13]. Таким образом синтезируют эпоксиаминный аддукт. Его последующая нейтрализация органическими кислотами позволяет получить водорастворимую форму плёнкообразователя (Рисунок 2).

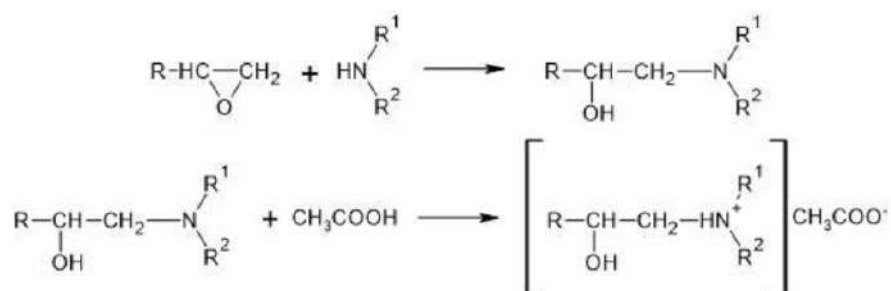


Рисунок 2 – Получение и нейтрализация эпоксиаминного аддукта.

В процессе катодного электроосаждения эти соединения диссоциируют на ионы. Одновременно в прикатодной зоне за счёт электролиза воды создаётся щелочная среда. Поликатионы взаимодействуют с гидроксид-ионами (OH^-), выделяющимися на поверхности катода (изделия) (Рисунок 3). Это приводит к их нейтрализации и коагуляции с образованием нерастворимого осадка. Ключевую роль играют аминогруппы, которые, теряя заряд, резко снижают гидрофильность макромолекул, что инициирует их осаждение в виде сплошной плёнки [14,15].

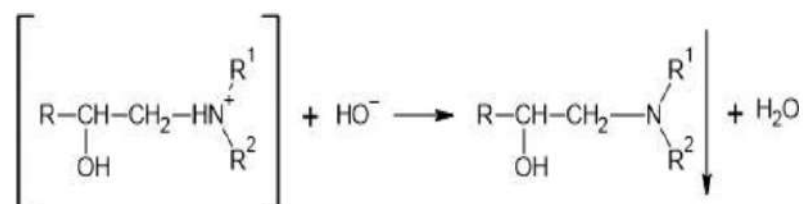


Рисунок 3 – Электрофоретическое осаждение плёнообразователя.

В процессе осаждения формируется нерастворимая пленка. Он протекает неравномерно: сначала покрываются участки с максимальной плотностью тока, а затем, по мере роста изолирующего слоя, окрашивание распространяется на остальные зоны. Таким образом, на изделиях сложной конфигурации формируется покрытие с равномерной толщиной. В технологии электроосаждения это свойство называют рассеивающей или проникающей способностью [16,17].

Первоначально на поверхности образуется гелеобразный слой с большим содержанием воды. Под действием электроосмотических сил происходит дегидратация — направленное удаление воды от подложки. Параллельно с электроосмосом протекает синерезис: молекулы пленкообразователя переориентируются, что приводит к уплотнению структуры, резкому снижению содержания воды и росту электрического сопротивления слоя. После осаждения окрашиваемое изделие извлекают из ванны и промывают дистиллированной водой. Затем его сушат при комнатной температуре и подвергают высокотемпературному отверждению. На этой стадии удаляются остаточная влага, летучие соразтворители и блокирующие агенты. Для термоотверждения эпоксиаминных аддуктов оптимально используют блокированные изоцианаты [18,19]. При нагреве происходит разблокировка изоцианатных групп, которые затем вступают в реакцию с функциональными группами (например, гидроксильными) плёнкообразователя, формируя сшитую полимерную сетку [20,21].

1.4 Технологические параметры процесса электроосаждения

Установлено, что ключевыми факторами, определяющими ход процесса электроосаждения и качество покрытий, являются: концентрация лакокрасочного материала в рабочей ванне, pH среды, напряжение, плотность тока, время осаждения, температура ЛКМ и интенсивность перемешивания [22].

Концентрация ЛКМ: Формирование покрытия при электроосаждении критически зависит от концентрации ЛКМ в ванне. Эксперименты выявили пороговое значение: ниже него сплошная плёнка не образуется даже при длительном процессе. Выше этого порога скорость осаждения и, соответственно,

толщина покрытия растут пропорционально концентрации. Однако эта зависимость нелинейна: после достижения оптимальной концентрации дальнейшее увеличение сухого остатка приводит к разнонаправленным и часто негативным эффектам на свойства покрытия. Если осаждённый слой обладает низкой структурной прочностью, он может стекать с анода под действием силы тяжести, что снижает эффективную скорость нанесения. Оптимальная рабочая концентрация определяется точкой начала гелеобразования в системе. Этот баланс между скоростью осаждения и качеством покрытия — ключевой параметр для стабильности процесса и заданных защитных свойств.

рН рабочего раствора: Значение рН ЛКМ в рабочей ванне критически влияет на стабильность композиции, кинетику электроосаждения и качество покрытия. Для каждого материала существует свой оптимальный диапазон рН, обеспечивающий наилучшие технологические показатели. Нижний предел рН лимитируется коагуляцией в кислой среде. С ростом рН усиливается диссоциация карбоксильных групп, что повышает удельный заряд и гидрофильность макромолекул. В результате увеличивается электростатическая стабилизация системы. С увеличением концентрации рабочего раствора необходимо повышать и его рН для сохранения оптимальных условий.

Электропроводность рабочего раствора: Высокая ионная подвижность ускоряет электроосаждение. Однако низкая электропроводность раствора имеет обратный эффект: она приводит к неравномерному распределению тока, образованию дефектов покрытия и снижению производительности процесса.

Электрические параметры и продолжительность процесса: Толщина покрытия при электроосаждении зависит от ключевых параметров: напряжения, плотности тока и времени. В рабочей области эта зависимость линейна. Однако после превышения критических значений кинетика процесса меняется, и скорость роста толщины резко падает [3]. Превышение оптимальных режимов электроосаждения приводит к типичному технологическому дефекту — «переосаждению». Оно характеризуется следующими признаками:

- возникновение неравномерных наплывов,

- образование шагреновидной поверхности,
- ухудшение адгезии и коррозионной стойкости слоя.

Эти дефекты возникают из-за нарушения кинетики электроосаждения за пределами оптимальных режимов. Это вызывает неравномерность в распределении ионов в приэлектродном слое и в механизме кристаллизации формирующегося слоя.

Температура ЛКМ: Повышение температуры приводит к комплексу взаимосвязанных физико-химических превращений в лакокрасочной композиции.

- Усиление диссоциации функциональных групп приводит к сдвигу кислотно-основного равновесия в сторону повышения кислотности,
- Происходит интенсивная десорбция летучих аминов и активация окислительных реакций вследствие роста кинетической энергии частиц.

Совокупность этих изменений нарушает электрохимический баланс, снижает коллоидную стабильность и ухудшает реологию системы. Это может привести к дефектам покрытия, поэтому для сохранения технологических параметров обязательны контроль температуры и введение термостабилизаторов. Снижение температуры замедляет электроосаждение, что можно использовать для окраски изделий со сложной конфигураций. Замедленный процесс допускает работу при более высоких напряжениях без риска переосаждения, тем самым повышая рассеивающая способность [3].

Интенсивность перемешивания в ванне: Перемешивание предотвращает расслоение (седиментацию) рабочего раствора и осаждения пигмента.

1.5 Подготовка поверхности

Подготовка поверхности — критически важный этап перед нанесением любого ЛКМ. От неё напрямую зависят свойства и долговечность конечного покрытия.

Первый этап — шлифовка (абразивная обработка). Её задача — удаление глубоких очагов коррозии и старых покрытий, а также создание контролируемой шероховатости для максимальной адгезии. Абразивные материалы подбирают в

зависимости от задачи и материала подложки. Например, для удаления прочных загрязнений и старых покрытий требуются жёсткие абразивы и интенсивный режим. Для создания рельефа применяют мелкозернистые абразивы. После обработки поверхность очищают от шлама, пыли и частиц.

Следующий этап – обезжиривание и очистка поверхности от всех видов загрязнений для обеспечения её смачиваемости. К типичным загрязнителям относятся смазки, коррозионные продукты, технологические соли, пыль и посторонние частицы. Как правило, используют щелочные обезжириватели, поскольку высокий pH повышает эффективность очистки. Однако такие составы не подходят для подложек, содержащих цинк, алюминий или медь. Финальный этап — активация, как правило, нанесением фосфатного слоя.

В процессе активации на поверхность осаждаются микрочастицы фосфата титана, выполняющие роль центров кристаллизации. Это обеспечивает равномерный рост фосфатного слоя. Чем выше концентрация и дисперсность этих частиц, тем однороднее покрытие, выше его защитных свойств и адгезия [23].

1.6 Дефекты покрытий

На практике, даже при соблюдении всех оптимальных параметров, в процессе электроосаждения могут возникать различные дефекты. Источниками дефектов могут быть сбои в работе оборудования, загрязнение раствора, деградация ЛКМ и другие факторы. Ниже представлена классификация основных дефектов с указанием причин и способов их устранения.

Кратерообразование – распространённый дефект в виде локальных воронкообразных углублений. К его причинам относятся неполное обезжиривание, захват воздушных пузырей и испарение органических растворителей. Для предотвращения необходимы тщательная подготовка поверхности, контроль состава раствора и добавление специальных ПАВ, снижающих поверхностное натяжение.

Шагрень – дефект в виде характерной шероховатости («апельсиновой корки»). Его возникновение связано с высокой вязкостью ЛКМ, работой при

повышенном напряжении и неоднородной коагуляцией покрытия. Для решения переходят на импульсный ток и добавляют реологические добавки.

Пористость – дефект, характеризующийся образованием сети микропор в объёме покрытия. К его причинам относят слишком высокую скорость осаждения, активный электролиз воды и недостаточную концентрацию материала. Устраняется оптимизацией режимов электроосаждения.

Сорность покрытия возникает из-за недостаточной подготовки подложки или загрязнения лакокрасочного материала. Для устранения необходимо повторно очистить поверхность, отфильтровать состав ванны.

Образование *тёмных пятен или полос (эффект «следов дождя»)* связано с двумя факторами: неполным удалением водорастворимых компонентов при промывке или низким качеством самой промывочной воды. Решение – усилить контроль за чистотой и объёмом воды для промывки.

Полосатость (чередование полос) возникает при нарушении pH и электропроводности, а также из-за загрязнения материалов или воздуха. Устраняется корректировкой параметров электроосаждения и очисткой всех рабочих сред.

Переосаждение – дефект, характеризующийся локальными наплывами (особенно на кромках), отслаиванием покрытия и загрязнением системы. Его причинами являются нарушения геометрии (расстояние до электрода) или режимов (напряжение, время), а также старение ЛКМ.

1.7 Типичные компоненты лакокрасочной композиции, наносимой электроосаждением

Лакокрасочные материалы для электропроводящих покрытий (ЭП) должны соответствовать строгим требованиям. Это необходимо для гарантии их долговременной стабильности и устойчивости к деградации в условиях эксплуатации [24-26]. Ключевое требование к таким составам — способность равномерно разбавляться водой с образованием стабильной дисперсии, сохраняющей свои реологические и электрофизические свойства на протяжении

всего срока использования. Для комплексной оценки пригодности ЛКМ также необходим анализ взаимосвязанных параметров: удельная электропроводность водного раствора, омическое сопротивление неотверждённого покрытия, диспергирующая способность, обеспечивающая равномерность распределения проводящих наполнителей в плёнке [27].

Ключевые эксплуатационные характеристики ЛКМ обусловлены его многокомпонентным составом, включающим плёнкообразователи, пигменты, наполнители и стабилизирующие системы. Далее приводится детальный анализ влияния каждого типа компонентов на функциональные характеристики [28].

1.7.1 Изоцианатный отвердитель

Полиизоцианаты являются основным типом отвердителей для полиуретановых систем. Их использование гарантирует формирование материалов с высокой прочностью, стойкостью к агрессивным средам и отличной адгезией к различным субстратам. В промышленной практике наиболее распространены ароматические и алифатические диизоцианаты, такие как толуилنديизоцианат, метилنديизоцианат, гексаметилендиизоцианат, и другие. Высокая реакционная способность изоцианатных групп, в частности их склонность к взаимодействию с водой, диктует жёсткие условия работы. Гидролиз изоцианатов влагой воздуха ведёт к образованию амина и выделению углекислого газа, что вызывает вспенивание и делает невозможным получение качественного материала без использования инертной атмосферы.

Для введения изоцианата в лакокрасочную систему необходимо предварительно заблокировать его реакционноспособные группы. В результате реакции с блокирующим агентом образуются уретановые связи, инертные при комнатной температуре. Активация изоцианата происходит при нагреве: при температуре, близкой к температуре кипения блокирующего агента, равновесие смещается в сторону образования свободных изоцианатных групп, которые затем реагируют с функциональными группами плёнкообразователя [29].

Классическими блокирующими агентами для изоцианатов являются фенол, ϵ -капролактam и метилэтилкетоксим. Выбор конкретного блокирующего агента определяется требуемыми свойствами системы. Так, для получения водорастворимых отвердителей предпочтение отдают гидроксилсодержащим аминам.

1.7.2 Пленкообразующие вещества

К пленкообразующим, применяемым в электроосаждении, предъявляется ряд требований, обеспечивающих их технологическую пригодность:

1. Гидрофильность, в нейтрализованном состоянии олигомеры должны обладать неограниченной мицеллярной растворимостью в воде с образованием гомогенных дисперсий.
2. Ионная проводимость - полимерная матрица должна обладать высокой ионофорной способностью для обеспечения эффективного переноса заряженных частиц в водной среде.
3. Коллоидная стабильность. Разбавленные системы (концентрация 5–10 мас.%) должны сохранять постоянство реологических и электрохимических параметров в течение как минимум 21 суток.
4. Реакционноспособные центры. Молекулярная структура должна содержать достаточное количество функциональных групп ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$) для обеспечения пространственного сшивания при образовании покрытия.
5. Минимизация примесей. Содержание низкомолекулярных модификаторов должна быть ограничена термодинамически допустимым пределом, чтобы они не нарушали электрохимический баланс при осаждении.

Широкое промышленное применение нашли несколько ключевых типов пленкообразователей, в том числе: модифицированные масла, алкидные олигомеры, эпоксидные эфиры, фенол- и меламинформальдегидные смолы, а также акрилатные и виниловые сополимеры.

Наибольшее распространение в технологии получили многокомпонентные композиции, такие как: меламино-алкидные конденсаты, эпоксидно-алкидные

аддукты, уретано-алкидные олигомеры, акрилатно-алкидные гибриды, стирол-масляные сополимеры [27,30].

Интерес также представляют системы без изоцианатов. Например, в исследовании [31] был синтезирован привитый эпокси-акриловый сополимер с аминогруппами. Полученный материал продемонстрировал хорошие физико-механические и защитные свойства, а ИК-спектроскопия подтвердила его способность к самостоятельному отверждению.

Глицидильные группы легко вступают в реакцию с вторичными аминами с образованием третичных аминов, которые выступают катализаторами гомополимеризации эпоксидной смолы. Так, в исследовании [32] по разработке безизоцианатных эпоксидных покрытий, отверждаемых гомополимеризацией, была установлена зависимость между степенью нейтрализации и частотой поперечного сшивания в полученных эпокси-акриловых системах.

1.7.3 Эпоксидные смолы

Лакокрасочные материалы для катодного (катафорез) и анодного (анафорез) электроосаждения имеют принципиальные различия в химическом составе. Основой катодных систем обычно служат эпоксидные смолы, выбранные за их превосходную коррозионную стойкость. Модификация полиэфирными, алкилфенольными и иными функциональными группами придаёт смолам эластичность и ударную вязкость. С целью контроля за ходом реакции первичные аминогруппы указанных модифицирующих агентов подвергают предварительной защите, превращая их в кетимины с пониженной реакционной способностью. В ходе взаимодействия основная роль принадлежит вторичным аминогруппам. Образующийся аддукт, содержащий аминогруппы, способен вступать в реакцию нейтрализации с органической кислотой. В результате формируется водорастворимый продукт (Рисунок 4), который выполняет функцию плёнкообразователя. В качестве нейтрализующих агентов традиционно выступают органические кислоты: уксусная, молочная или муравьиная.

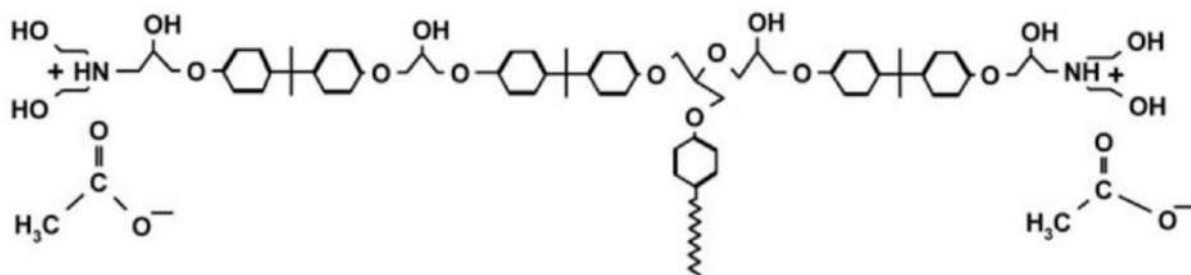


Рисунок 4 – Молекулярная структура модифицированной эпоксидной смолы в нейтрализованной форме

Способность смолы к отверждению при нагреве с образованием трёхмерной структуры обусловлена присутствием функциональных гидроксильных и аминных групп ($-OH$, $-NH$). Однако в промышленности для достижения высокой эффективности предпочтение отдаётся блокированным изоцианатам. Реакции отверждения, в которых задействованы изоцианаты, катализируются веществами щелочной природы. Блокированные изоцианаты совместимы с эпоксидными смолами. Их деблокирование приводит к быстрому отверждению и формированию сшитой полимерной структуры.

В промышленности наиболее распространены полиизоцианаты на основе толуилендиизоцианата (ТДИ) и метилдифенилдиизоцианата (МДИ), включая их производные. Для блокирования реакционноспособных NCO -групп в этих соединениях преимущественно применяют высшие алифатические спирты, такие как 2-этилгексанол, и моноэфиры этиленгликоля. Несмотря на доминирование модифицированных эпоксидных смол, существуют альтернативные пленкообразователи для катодного электроосаждения. Особый интерес представляют катодно-стабилизированные смолы на основе фенолформальдегидных производных, синтезированные с аминоксодержащими модификаторами. Эти материалы отверждаются либо фенольными смолами, либо блокированными изоцианатами [33].

Использование блокированных изоцианатов обеспечивает стабильность композиций при их нанесении в условиях повышенной температуры, а также способствует образованию трёхмерной сшитой структуры при высокотемпературном отверждении в диапазоне температур $160\text{--}220\text{ }^{\circ}\text{C}$ [34-36].

Наряду со стабильностью композиций, существенное значение для технологии нанесения имеет скорость формирования электроосаждаемого осадка. Для достижения широкого диапазона регулирования толщины покрытий целесообразно создание условий, обеспечивающих максимальную длительность процесса осаждения [37,38].

1.7.4 Акриловые пленкообразующие вещества

Термин «полиакрилаты» обозначает полимеры и сополимеры на основе акриловой и метакриловой кислот, а также их эфиров и других производных. Для создания плёнообразователей обычно применяют их сополимеры с другими мономерами, включая олефины [39-41].

В отличие от полимеров со случайным строением цепи, структурированные полимеры с регулярным чередованием функциональных групп способны к образованию пространственно-сетчатой структуры. При этом среднее расстояние между узлами такой сетки (размер ячейки) определяется, в первую очередь, молекулярной массой исходных олигомерных звеньев [42,43].

Разнообразие синтетических подходов к акриловым полимерам обеспечивает контроль над их молекулярно-массовыми характеристиками и функциональностью [44]. В частности, полимеры с концевыми или регулярно распределёнными боковыми реакционными центрами представляют собой ценные объекты для установления корреляций «структура – свойство» в сшитых полимерных системах. В частности, полимеры с концевыми или регулярно распределёнными боковыми реакционными центрами представляют собой ценные объекты для установления корреляций «структура – свойство» в сшитых полимерных системах [45].

Мономеры акрилового ряда легко вступают в радикальную сополимеризацию друг с другом и с различными олефинами, образуя полиакриловые сополимеры общей структуры [39,46] (Рисунок 5).

Влияние молекулярной структуры на свойства акрилатных сополимеров проявляется в следующем: эластичность обеспечивается звеньями акриловой

кислоты и коррелирует с длиной алкильного заместителя, тогда как твёрдость и жёсткость придают производные метакриловой кислоты.

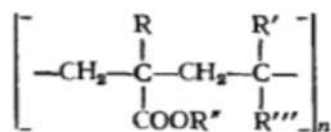


Рисунок 5 – Схематическое изображение структуры полиакрилового сополимера.

Свойства пленкообразователя можно целенаправленно регулировать, вводя такие компоненты, как стирол или винилбутиловый эфир. Эти добавки, в зависимости от своей химической природы, могут пластифицировать или укреплять полимерную матрицу. Подбирая состав и соотношение мономеров, можно синтезировать сополимеры с широким спектром заданных свойств [45,47].

Особый химический состав термопластичных акрилатов позволяет рассматривать их в качестве эффективной основы для создания защитно-декоративных покрытий, формируемых физическим способом. Высокая механическая прочность и химическая стойкость делают эти сополимеры идеальным материалом для использования в различных отраслях, включая автомобилестроение и электронику. Кроме того, широкий спектр их свойств открывает уникальные возможности для инноваций в материаловедении и технологиях [48].

Сополимеризация с функциональными сомономерами позволяет создавать материалы с улучшенными свойствами и управляемым отверждением. Введение таких групп, как гидроксильные, карбоксильные, N-метилольные и эпоксидные, открывает путь к разработке инновационных покрытий с уникальными характеристиками. Химическое отверждение термореактивных полиакрилатов позволяет получать материалы с широким спектром свойств. Это делает их привлекательными для разнообразных применений — от автомобилестроения до аэрокосмической техники [49,50].

Полиакрилаты с эпоксигруппами синтезируют путем сополимеризации мономеров, включающих эпоксигруппу, такие как глицидилакрилат и глицидилметакрилат. Эти сополимеры способны отверждаться различными

агентами. Однако их практическое применение ограничено из-за малодоступности и высокой стоимости глицидиловых эфиров [51,52].

В работе Жданова Н. Н., Гарипова Р. М. и Уваева В. В. исследовано влияние добавок глицидилметакрилата (ГМА) и гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) на свойства акриловой дисперсии. Испытания образцов на прочность, удлинение и водопоглощение показали, что рост содержания ГМА в связующем приводит к увеличению предела прочности плёнки при одновременном снижении её относительного удлинения. Рост концентрации ГЭМА приводит к снижению прочности и повышению эластичности (относительного удлинения) плёнки [52].

Перспективным методом является получение полиакрилатов с гидроксильными группами путём сополимеризации с гидроксиметилакрилатом. Такие полимеры способны отверждаться полиизоцианатами, а также карбамидо- и меламиноформальдегидными смолами [53,54].

Карбоксилсодержащие сополимеры могут отверждаться как эпоксидными соединениями (за счёт реакции с COOH -группами), так и карбамидо- или меламиноформальдегидными смолами, что расширяет возможности их применения.

Существует два основных класса лакокрасочных материалов, приготовленных на основе органорастворимых полиакрилатов, – разделяют на термопластичные (отверждение при пониженных температурах) и термореактивные. Они широко применяются для защиты сплавов Al , Mg , Ti , окраски рулонной стали и покрытий бытовой техники [55, 56]. Водоразбавляемые полиакрилаты заняли ключевую нишу в современных ЛКМ. Применение их в электрофоретическом осаждении обеспечивает формирование покрытий с выдающейся адгезией, что гарантирует высокую прочность и долговечность. Данные материалы отличались высокой универсальностью, обеспечивая превосходную адгезию к широкому спектру оснований: от тканей и бумаги до дерева, бетона и кирпича. В строительной отрасли особую ценность представляли их низкая паропроницаемость и выраженные тиксотропные свойства, что

позволяло получать долговечные и эстетичные защитно-декоративные покрытия [57,58].

1.8 Классификация грунтовок для катодного электроосаждения

Катодные электроосаждаемые грунтовки находят широкое применение для защиты металлоконструкций и деталей машин. Они отличаются высокой адгезией, превосходной коррозионной стойкостью и равномерностью формируемого покрытия. Выбор конкретного типа грунтовки определяется, главным образом, требованиями к антикоррозионной защите и условиями эксплуатации изделия [59-61].

В основу классификации катафорезных грунтовок положены три параметра [62,63]: природа связующего, механизм отверждения и набор функциональных добавок. Практическое применение находят главным образом грунтовки на эпоксидной и акриловой основе. Преимущество эпоксидных смол для катодного электроосаждения обусловлено их высокой коррозионной стойкостью, химической и термической устойчивостью, прочностью и адгезией к широкому кругу материалов. Эпоксидные смолы характеризуются низкой усадкой, гибкостью и высокими диэлектрическими показателями. В исследовании [64] проведён сравнительный анализ эпоксидных катафорезных грунтовок на стали и на стали с покрытием Zn–Mn. Установлено, что свойства покрытия напрямую зависят от материала подложки, что необходимо учитывать при разработке технологии. Согласно [65], важным преимуществом эпоксидных катафорезных грунтовок является их экологичность. Вместе с тем, технология их нанесения предъявляет жёсткие требования: необходима тщательная подготовка подложки (очистка, фосфатирование), строгое соблюдение режимов (pH, температура, напряжение) и контроль толщины (15–25 мкм). Следует также учитывать чувствительность покрытия к перегреву, ведущую к растрескиванию.

Для придания эпоксидным смолам, используемым в катодном электроосаждении, необходимой функциональности в их структуру вводят гидроксильные и аминные группы. Отверждение таких систем, как правило,

проводят блокированными полиизоцианатами. При нагревании изоцианат деблокируется, и его свободные NCO-группы реагируют со смолой; щелочная среда, создаваемая самой смолой, катализирует этот процесс, приводя к формированию трёхмерной полимерной сетки.

В основе акриловых катафорезных грунтовок лежат акриловые смолы, которые придают покрытию адгезию, эластичность и светостойкость (устойчивость к УФ-излучению, пожелтению). Необходимый уровень коррозионной защиты достигается введением эпоксидных модификаторов и активных пигментов-ингибиторов (фосфаты цинка, хроматы, цеолиты). Отверждение обеспечивают амины или блокированные изоцианаты. Использование воды в качестве дисперсионной среды делает эти материалы экологически безопасной альтернативой традиционным органорастворимым составам.

Акриловые смолы для катодного электроосаждения преимущественно содержат третичные аминогруппы, например, входящие в состав диметиламиноэтилметакрилата. Получение таких плёнокообразователей возможно путём присоединения третичных или вторичных полиаминов к эпоксиакриловым смолам (полимераналогичные реакции) с последующей нейтрализацией кислотами. Для формирования грунтовочных слоёв под финишные покрытия применяют также однослойные системы на основе комбинации акриловых и аминосмол [66]. По сравнению с эпоксидными, акриловые грунтовки имеют более широкий диапазон рабочих температур и лучше воспринимают пигменты. Однако они уступают эпоксидным аналогам по химической стойкости и адгезии к некоторым металлам, а также требуют более жёстких условий отверждения [67-69].

Проведены исследования по модификации акриловых смол. Так, в работе [70] синтезирован фторированный акриловый сополимер, обладающий выраженными гидрофобными свойствами. В исследовании [71] модификацию осуществляли кремнийорганическим соединением. Полученное покрытие характеризуется гидрофобностью, а также стойкостью к кислотам и щелочам. Введение наноразмерных частиц открывает новые возможности для модификации

покрытий. В работе [72] это реализовано методом совместного электроосаждения металлов (или их оксидов) с восстановлением полиэлектролита на подложке. Полученные композиционные материалы характеризуются повышенной электропроводностью и устойчивостью к биоповреждениям.

В зависимости от условий отверждения катафорезные грунтовки можно разделить на две группы. Термоотверждаемые составы (горячая сушка) обеспечивают высокие прочностные и защитные характеристики при быстром формировании плёнки, но чувствительны к температурным ограничениям подложки. Альтернативой служат грунтовки холодного отверждения, формирующие покрытие при температуре до 80°C, однако уступающие первым по скорости сушки и механической прочности.

Выбор компонентов для электроосаждаемых материалов напрямую связан с условиями процесса. Ключевые требования — водорастворимость, стабильность и электропроводность разбавленных растворов. Этим требованиям отвечают смолы с кислотным числом в диапазоне 40–50 и молекулярной массой 1000–2000 Да [73]. В нейтрализованном виде такие смолы должны неограниченно разбавляться водой, обладать электропроводностью и обеспечивать стабильность разбавленных растворов (с низкой концентрацией) в течение минимум трёх недель. Они также должны содержать достаточное количество функциональных групп для формирования трёхмерной сетки и минимальное число свободных (несвязанных) модификаторов, чтобы избежать нарушения баланса в процессе электроосаждения. Однако катионные материалы плохо смачивают пигменты, что может приводить к коагуляции и дестабилизации системы. Для решения этой проблемы в состав пигментной пасты вводят низкомолекулярную смолу.

Выбор нейтрализующего агента и степени нейтрализации определяется их влиянием на стабильность системы, рассеивающую способность, рабочее напряжение, толщину покрытия и конечные защитно-декоративные свойства. Выбор растворителя, в свою очередь, зависит от природы плёнкообразователя и назначения ЛКМ. Предпочтение отдают полярным органическим растворителям, хорошо смешивающимся с водой: низкомолекулярным спиртам (пропанол,

изопропанол, бутанол, изобутанол), целлозольвам, диацетоновому спирту и другим подобным соединениям.

1.9 Функциональные добавки, применяемые в лакокрасочных материалах для катодного нанесения

Функциональные добавки (дозировка 0,05–5 мас.%) представляют собой модификаторы, обеспечивающие направленное регулирование технологических и эксплуатационных параметров. Механизм их действия основан на контроле физико-химических процессов на всех стадиях — от приготовления композиции до формирования плёнки [74].

Функциональное назначение добавок варьируется в широких пределах и определяется их воздействием на конкретные технологические стадии или характеристики формируемого покрытия. В частности, применение пеногасителей направлено на подавление пенообразования в процессе синтеза и переработки ЛКМ, что исключает появление связанных с этим дефектов. Функциональные добавки подразделяются на типы в соответствии с их целевым действием, что находит отражение в их названиях. Типичными представителями являются пеногасители, диспергаторы, смачиватели, эмульгаторы и коалесцирующие добавки [75].

Существуют вещества, проявляющие многофункциональность, что делает невозможной их строгую классификацию в рамках одного вида добавок.

Далее приведен обзор наиболее распространенных функциональных добавок, применяемых в катафорезных материалах, с подробным описанием их свойств и назначения.

1.9.1 Пеногасители

Пенообразование на стадиях смешивания, диспергирования и фасовки замедляет производство, снижает производительность и препятствует оперативному контролю качества готовой краски. При нанесении пузырьки, возникающие в объёме или на границе с подложкой, приводят к дефектам

покрытия. Эффективным способом борьбы с пеной на всех перечисленных этапах является введение малых добавок пеногасителей [74].

Пена – это самоорганизующаяся дисперсная система, ключевым компонентом которой являются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Механизм её стабилизации (Рисунок 6а), заключается в том, что двойной слой ПАВ в плёнке ориентирован гидрофобными частями к газовой фазе, а гидрофильными – к водной.

Механическое воздействие на пену создаёт градиент поверхностного натяжения (Рисунок 6б), что вызывает перемещение молекул ПАВ и жидкости из более толстых участков плёнки в сторону истончённой области с повышенным натяжением. Возникающее при этом поверхностное течение укрепляет истончённый участок жидкой плёнки, выступая тем самым фактором стабилизации пены (Рисунок 6в).

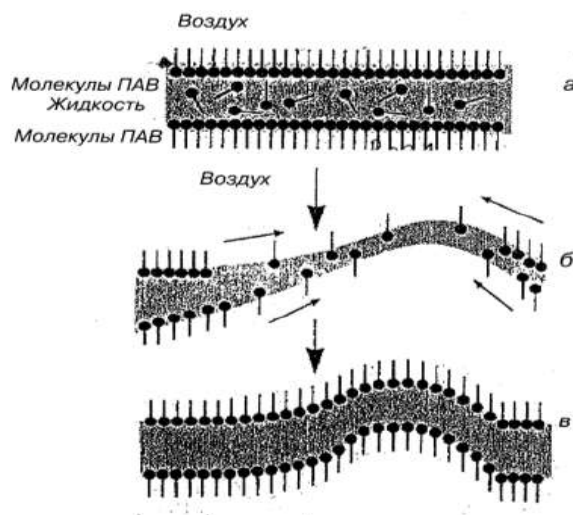


Рисунок 6 – Механизм самостабилизации пены: а) – стабильная пена; б) – поверхностное течение, вызванное растяжением; в) – восстановление жидкой прослойки (стенки)

Различают два типа пены: микропена (мелкие пузырьки воздуха в объёме жидкости) и макропена (ячеистая структура на поверхности). Обе стабилизируются ПАВ и могут существовать неограниченно долго. Для их устранения требуются пеногасители – добавки, либо быстро разрушающие уже образовавшуюся пену, либо предотвращающие её появление.

Добавки, устраняющие микропену в объёме жидкости, называют деаэраторами, а вещества, разрушающие поверхностную макропену – пеногасителями [74].

Принцип действия пеногасителей базируется на дестабилизации и разрушении адсорбционных слоёв ПАВ, образующих стенки пены. Это достигается за счёт элементарных процессов, протекающих при контакте частиц пеногасителя с пеной:

1. На первой стадии, протекающей по адсорбционному механизму, микрочастица пеногасителя внедряется в стенку пузырька и связывает стабилизирующие её молекулы ПАВ. Это приводит к локальной дестабилизации и последующему разрыву плёнки под действием поверхностного натяжения.

2. Ещё один механизм связан с закреплением частицы пеногасителя на межфазной поверхности, где она создаёт локальную нестабильность, провоцирующую разрушение пенной структуры [74].

1.9.2 Коалесцирующие добавки

Эти добавки обеспечивают формирование сплошного покрытия из водных полимерных дисперсий при заданной температуре нанесения. Они снижают минимальную температуру плёнокообразования, способствуя тем самым коалесценции (слипанию) частиц плёнокообразователя. Таким образом, добавки этого типа функционируют как временные пластификаторы. Они активны только на стадии плёнокообразования, облегчая коалесценцию, но, в отличие от истинных пластификаторов, не остаются в покрытии. Благодаря своей летучести они испаряются; их остатки, напротив, могут ухудшать свойства готовой плёнки.

Нарушение режима дозирования или выбора коалесцентов приводит к дефектам покрытия. Среди них: образование трещин, низкий блеск, слабая адгезия, высокая пористость, неравномерность окраски и пониженная стойкость к истиранию. В промышленной практике в качестве коалесцирующих агентов применяют следующие типы соединений: уайт-спирит, гликолевые эфиры и их

ацетаты (бутилгликоль, дипропиленгликоль), Тексанол, а также эфиры дикарбоновых кислот, включая моноизобутират трипропиленгликоля [75].

1.9.3 Биоциды (консерванты)

Любой компонент водно-дисперсионного ЛКМ может быть источником бактериального заражения – от пигментов и водных паст до растворов эмульгаторов и загустителей. Кроме того, микроорганизмы могут попадать в систему через технологическое оборудование: трубопроводы, ёмкости для хранения и резервуары сточных вод. Биоповреждение водно-дисперсионных материалов происходит при сочетании трёх факторов: влажности, доступа кислорода и наличия субстрата для питания. Ключевыми индикаторами заражения являются органолептические (запах, цвет) и реологические (вязкость) изменения, а также отклонение pH от нормы.

Для предотвращения биоповреждений в лакокрасочные композиции вводят биоциды – вещества, токсичные для бактерий, грибов и плесени. Действие этих добавок специфично в зависимости от вида микроорганизмов. Биоциды, предназначенные для защиты лакокрасочного материала при хранении в таре, называют консервантами. К ним предъявляется ряд требований: низкая токсичность, биоразлагаемость, способность быстро и эффективно подавлять рост бактерий и грибов, а также эффективность в малых дозах.

Консерванты – биоциды для защиты ЛКМ при хранении в таре. Наиболее часто применяются изотиазолиноны в концентрации 0,1–0,3 %. Эффективны также их комбинации, например, 5-хлор-2-метил-4-изотиазолин-3-она с 2-метил-4-изотиазолиноном. Для защиты уже сформированного лакокрасочного покрытия (ЛКП) используют другие биоциды, в частности 3-иодо-2-пропенилбутилкарбамат и 2,4,5,6-тетрахлоризофталонитрил [75].

1.9.4 Катализаторы отверждения

Применение катализатора даёт возможность либо интенсифицировать отверждение в заданном температурном режиме, либо понизить требуемую

температуру, обеспечивая при этом неизменность эксплуатационных характеристик покрытия.

Катализаторы кислотного типа, широко применяемые для отверждения, могут находить применение и на стадии синтеза плёнообразователей. Перспективны блокированные катализаторы, в которых кислотный центр обратимо связан слабым основанием, что обеспечивает его активацию только при заданной температуре. Сильные основания служат катализаторами отверждения эпоксидных олигомеров. В технологии полиуретанов для этих целей используют органометаллические катализаторы (производные Bi, Zr, Al), которые повышают скорость реакции между изоцианатными и гидроксильными компонентами.

Дозировку катализатора подбирают так, чтобы не снижать жизнеспособность ЛКМ. Оптимально введённый в дисперсию катализатор стабилизирует плотность сшивки даже при изменении соотношения пигмента и плёнообразователя. Это позволяет гибко менять данный баланс, варьировать толщину покрытия и оптимизировать состав рабочей ванны без ущерба для свойств плёнки [76].

1.9.5 Эмульгаторы

Эмульгаторы – функциональные добавки для водно-дисперсионных ЛКМ, как правило, поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые обеспечивают образование и стабилизацию эмульсии органической и водной фаз [75].

Эмульгаторы, являясь ПАВ, снижают межфазное натяжение. Это обеспечивает более полное смешение компонентов, однородность дисперсии и предотвращает коалесценцию. Кроме того, их введение уменьшает вязкость системы и облегчает перемешивание.

Важной особенностью эмульгаторов является также их способность образовывать ионные комплексы с компонентами эмульсии, что дополнительно повышает её стабильность.

Эмульгаторы подразделяются на несколько основных функциональных групп (Таблица 1).

Таблица 1 – Классификация эмульгаторов

Функциональная группа	Свойства	Примеры веществ
Анионные эмульгаторы	Образуют отрицательно заряженные ионы, взаимодействующие с положительно заряженными молекулами в составе эмульсии	Сульфаты, сульфонаты, фосфаты
Катионные эмульгаторы	Образуют положительно заряженные ионы, взаимодействующие с отрицательно заряженными молекулами в составе эмульсии	Аммонийные соли, аминокислоты
Неионогенные эмульгаторы	Не образуют заряженных ионов, взаимодействие с молекулами веществ эмульсии осуществляется за счет структуры	Полиоксиэтиленовые эфиры, глицериды
Амфотерные эмульгаторы	Обладают катионными и анионными свойствами и поэтому могут взаимодействовать с разными типами молекул в эмульсии	Бетаин, глюцинат
Полимерные эмульгаторы	Способны к созданию высокомолекулярной сетки, стабилизирующей эмульсию	Полимерные смолы, полиакриламиды

Стабилизация эмульсии эмульгатором основана на его концентрировании на границе раздела фаз. Это приводит к снижению межфазного натяжения и обеспечивает длительную устойчивость композиции.

Эмульгатор обеспечивает получение стабильной эмульсии благодаря следующим функциям:

- Снижение поверхностного натяжения;
- Образование эмульсионной пенки на границе раздела фаз, препятствующей их разделению;
- Снижение вероятности коалесценции благодаря стремлению капель к сферической форме (минимизации поверхности).

Эмульгаторы формируют на границе раздела фаз ориентированный слой: полярные (гидрофильные) группы обращены к водной фазе, а неполярные (гидрофобные) – к масляной. Помимо диффузии молекул к межфазной поверхности, важна также скорость их распространения (перераспределения) на этой границе.

Эмпирическим путём определяют оптимальный для конкретной системы эмульгатор (или комбинацию эмульгаторов). Выбор основывается на нескольких ключевых принципах:

- эмульгатор должен быть растворим одновременно в обеих фазах;
- природа дисперсной фазы должна соответствовать строению эмульгатора либо той части его молекулы, которая с ней взаимодействует;
- применение бинарной смеси, включающей гидрофильный (водорастворимый) и липофильный (маслорастворимый) компоненты, в большинстве случаев обеспечивает более высокую эффективность эмульгирования и увеличивает стабильность системы.

1.9.6 Выравнивающие добавки

Эти добавки повышают гладкость и равномерность покрытия, минимизируя следы от кисти или валика. Они находят широкое применение в производстве ЛКМ благодаря способности улучшать внешний вид покрытия. Кроме того, они модифицируют физико-химические свойства полимерной плёнки, влияя на её гибкость, прочность, термо- и химическую стойкость.

Выравнивающие добавки классифицируются по химическому составу следующим образом:

- Силиконовые;
- Безсиликоновые – применяются преимущественно в системах, не содержащих силиконы. Улучшают выравнивание и смачивание подложки.
- Акриловые – вводятся в составы на алкидной и акриловой основе, а также применяются в полиуретановых финишных покрытиях.

1.10 Особенности стабилизации эмульсий на основе полимерных электролитов

Эмульсионные системы – это гетерогенные среды, где одна жидкость распределена в другой в виде микроскопических капель. В водных эмульсиях

непрерывной фазой служит вода, а дисперсную фазу образуют плёнокообразователи и отвердители [77,78].

При использовании полимерных электролитов стабильность эмульсий контролируется совокупностью взаимосвязанных параметров. К числу определяющих относятся:

- Структурные особенности полиэлектролита: молекулярно-массовые характеристики, заряд макромолекул, их конформационная подвижность;
- Параметры дисперсионной среды: (рН, ионный состав, полярность);
- Внешние факторы, влияющие на стабильность: параметры перемешивания, температурный режим, концентрация посторонних электролитов.

Сбалансированный учёт перечисленных факторов позволяет создавать высокостабильные эмульсии с заданными свойствами. В свою очередь, углублённое изучение взаимосвязей между строением полиэлектролита и характеристиками системы открывает пути для целенаправленной оптимизации технологии.

1.10.1 Размер частиц

Морфологические характеристики частиц закономерно изменяются со степенью нейтрализации. При низкой степени нейтрализации частицы имеют сферическую форму и большой размер; с её повышением размер частиц уменьшается. Данное явление обусловлено ростом числа ионизированных аминогрупп на единицу массы полимера при повышении степени нейтрализации. Это увеличивает гидрофильность системы, усиливает гидратацию и, как результат, ведёт к формированию большего количества мелких стабилизированных капель в водной среде.

Таким образом, варьирование степени нейтрализации позволяет целенаправленно регулировать как гидрофильно-гидрофобный баланс полимерной смолы, так и её способность к диспергированию (размер и устойчивость частиц).

1.10.2 Степень нейтрализации

Степень нейтрализации полимерной смолы – критический параметр, определяющий как коллоидные свойства дисперсии, так и кинетику электроосаждения [79,80].

Повышение степени нейтрализации увеличивает число поверхностных ионных центров, что способствует диспергированию частиц до меньших размеров. Одновременно снижается доля объёмных ионных групп, и при высоких значениях нейтрализации система переходит от типичной дисперсии к коллоидному раствору. Этот вывод подтверждается экспериментальными данными по изменению размера частиц, вязкости и оптических свойств.

Степень нейтрализации является ключевым фактором, определяющим процесс формирования покрытия. Высокая степень нейтрализации усиливает газовыделение (водорода) на катоде, и скорость этого процесса начинает превышать скорость электрокоагуляции. Пузырьки газа, не успевая замещаться осаждающимся полимером, внедряются в формирующийся слой, создавая пористую структуру. В этом случае проводимость системы идёт преимущественно через поры, а резкий скачок напряжения фиксируется лишь после их заполнения (герметизации).

При 70–90 % нейтрализации кинетика электрокоагуляции доминирует над электролизом. Образующийся газ не успевает выделяться и захватывается плёнкой, вызывая стремительное увеличение напряжения в начальный период формирования покрытия. Таким образом, степень нейтрализации является основополагающим фактором, определяющим как коллоидные свойства дисперсии, так и структурные особенности (морфологию) конечного покрытия. Целенаправленная оптимизация данного параметра служит инструментом для регулирования пористости и электрохимических свойств формируемых слоёв.

1.10.3 Аминное число

Экспериментально установлена корреляция между аминным числом и температурой стеклования (T_g) полимера: рост функциональности аминов

повышает T_g , что указывает на формирование жёстких коллоидных частиц, устойчивых к коалесценции при 25°C. Прямая зависимость между концентрацией аминогрупп и стабильностью системы согласуется с теорией ДЛФО, хорошо описывающей поведение эпоксидно-аминных аддуктов в воде.

Экспериментально показано, что при катодном электроосаждении толщина формирующихся покрытий находится в обратной зависимости от числа функциональных аминогрупп. Причины этого эффекта заключаются в следующем:

- Увеличение диффузионного потенциала частиц по мере роста молярной доли аминных функциональных групп.
- Уменьшение константа Гамакера вследствие снижения концентрации аминогрупп.
- Изменение поверхностной плотности заряда коллоидных частиц.

Системы с высоким аминным числом характеризуются следующими особенностями:

- Наиболее узким распределением частиц по размерам.
- Оптимальной устойчивостью в водной среде.
- Повышенной поверхностной плотностью заряда.
- Уменьшенным средним размером частиц.

Для низких аминных чисел характерно образование крупных частиц с широкой полидисперсностью. Стабильность таких систем оценивается по следующим качественным критериям:

- Оптическая непрозрачность (молочный цвет) эмульсии;
- Электропроводность, коррелирующая с дисперсностью системы (уменьшение размера частиц повышает проводимость).

Выводы из литературного обзора

Акриловые сополимеры широко применяются в производстве светлых эмалей благодаря высокой светостойкости, а метод катодного электроосаждения (КЭО) является перспективной технологией получения равномерных, коррозионностойких и экологически безопасных покрытий. Эффективность КЭО определяется точным контролем параметров процесса (напряжение, плотность тока, pH, температура) и состава эмульсий.

На основе анализа литературных данных определены следующие перспективные направления исследований:

1. Разработка акрил-эпоксидных систем для синергетического улучшения свойств покрытий.
2. Выявления закономерностей процесса электроосаждения и состава и структуры пленкообразующих.
3. Оптимизация технологических параметров КЭО (pH, температура, время осаждения) для повышения эффективности процесса.
4. Оценка влияния функциональных добавок на свойства покрытий, осаждённых катафорезом из эмульсий эпоксиаминного аддукта с блокированным изоцианатом. Подлежат определению:
 - свойства готового покрытия (визуальные дефекты, толщину, адгезию);
 - стабильность эмульсий.

Экспериментально подобранные в оптимальных концентрациях функциональные добавки позволяют создавать лакокрасочные материалы с улучшенными эксплуатационными и декоративными свойствами.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные реагенты и материалы

Бутилметакрилат (БМА, содержание основного вещества не менее 99,2%, ООО «ВЕКТОР», Россия) – использовали без дополнительной очистки.

Глицидилметакрилат (ГМА, 97%, Sigma-Aldrich) – использовали без дополнительной очистки.

Толуол (х.ч., 99,94%, АО «Вектон», Россия) – использовали без дополнительной очистки.

Азобисизобутиронитрил (АИБН, 98%, Sigma-Aldrich) – использовали без дополнительной очистки.

Гептан (х.ч., АО «Вектон», Россия) – использовали без дополнительной очистки.

Диэтаноламин (ДЭА, 99%, Acros Organics) – использовали без дополнительной очистки.

Эпоксидная смола SM 828 (эпоксидный эквивалент 184–194 г/экв, SANMU Group, Китай) – использовали без дополнительной очистки.

Стеариновая кислота (95%, Merck / Sigma-Aldrich) – использовали без дополнительной очистки.

Ксилол (х.ч., АО «Вектон», Россия) – использовали без дополнительной очистки.

Полиэтиленгликоль-400 (ПЭГ-400, 99%, Acros Organics) – использовали без дополнительной очистки.

Дибутилдилаурат олова (ДБДЛО, 95%, Sigma-Aldrich) – использовали без дополнительной очистки.

Бутилгликоль (99%, Acros Organics) – использовали без дополнительной очистки.

Деминерализованная вода – использовали без дополнительной очистки.

Уксусная кислота ледяная (х.ч., АО «Вектон», Россия) – использовали без дополнительной очистки.

Молочная кислота (80%, ВитаРеактив / Химмед, Россия) – использовали без дополнительной очистки.

Сульфаминовая кислота (99%, Loba Chemie) – использовали без дополнительной очистки.

Изофорондиизоцианат (ИФДИ, 99,5%, Wanhua Chemical Group Co., Ltd., Китай) – использовали без дополнительной очистки.

Алифатический полиизоцианат HDX-100, тример гексаметилендиизоцианата (содержание NCO-групп 21,5–22,5%, сухой остаток 100%, Dongsen/Doxu Chemicals, Китай) – использовали без дополнительной очистки.

Бутанол-1 (х.ч., АО «Вектон», Россия) – использовали без дополнительной очистки.

N,N-диметилэтаноламин (ДМЭА, 99%, Acros Organics) – использовали без дополнительной очистки.

UCAR™ Filmer IBT (Dow Inc, США) – использовали без дополнительной очистки.

SERDAS DF 7010 (ООО «KLK Kolb Specialties B.V.», Нидерланды) – использовали без дополнительной очистки.

Depol CFC-127W (ООО «РСК», Россия) – использовали без дополнительной очистки.

Surfynol 104 (содержание активного вещества 100%, Evonik Operations GmbH) – использовали без дополнительной очистки.

Биоцид Неомид 122 (ООО «Неохим», Россия) – использовали без дополнительной очистки.

Letch CFC-407W (ООО «РСК», Россия) – использовали без дополнительной очистки.

2.2 Методы исследования

Качество покрытий и их физико-механические параметры оценивали, опираясь на стандарты лакокрасочной технологии. Внешний вид проверяли по

ГОСТ Р 9.414-2012 и ГОСТ 9.407-2015. Измерение толщины выполняли по ГОСТ 31993-2013. Для механических характеристик использовали: метод определения сопротивления удару (ГОСТ 4765-73), метод испытания на изгиб (ГОСТ 6806-73) для оценки эластичности, а также метод решётчатого надреза (ГОСТ 31149-2014) для адгезии. Коррозионную стойкость (солестойкость) определяли путём выдержки в 3% водном растворе NaCl согласно ГОСТ 9.403-80 (метод А) и ГОСТ Р 51691-2008.

Измерение инфракрасных спектров (ИК) проводилось на Фурье-спектрометре «Jasco FT-IR-4600» с применением приставки нарушенного полного внутреннего отражения, оснащённой сапфировым кристаллом. Запись велась в области $4500\text{--}500\text{ см}^{-1}$ при включённой компенсации сигнала диоксида углерода.

Исследование методом ЯМР-спектроскопии проводили на двухканальном настольном спектрометре NMReady-60PRO (рабочая частота 60 МГц). Для регистрации спектров на ядрах ^1H и ^{13}C образцы растворяли в дейтерированном хлороформе (CDCl_3).

Определение молекулярно-массовых характеристик методом **ГПХ** было выполнено на хроматографе модели WATERS GPCV 2000 (США) в ИПХФ РАН. В качестве разделяющей системы применялись две универсальные колонки, соединённые последовательно; их наполнителем служил гель, представляющий собой сополимер стирола и дивинилбензола.

Определение гидродинамического диаметра частиц дисперсной фазы осуществляли с помощью метода динамического светорассеяния. В качестве измерительного прибора использовали установку Photocor Complex (фирма «Фотокор», РФ).

Анализ краевой угол смачивания измеряли на приборе KRUSS DSA30 EasyDrop (Drop Shape Analyzer) с использованием иглы диаметром 0,51 мм; объём исследуемой капли составлял 4 мкл.

Спектры комбинационного рассеяния (КР, Раман) регистрировали на спектрометре EnSpectr R532 в диапазоне волновых чисел $250\text{--}3500\text{ см}^{-1}$.

Для измерения pH водных сред используют лабораторный либо полевой pH-метр (модель Milwaukee MW802 PRO pH/EC/TDS Meter), оснащённый цифровым или аналоговым индикатором, позволяющим фиксировать значения pH с точностью до 0,01. Прибор снабжён ручкой коррекции температуры анализируемой пробы и калибровочным регулятором. Разность потенциалов между измерительным электродом и электродом сравнения, находящимися в контакте с образцом, пропорциональна активности ионов водорода в растворе, что напрямую определяет его pH. Процедура измерений регламентируется инструкцией к прибору.

Удельную электропроводность определяют с помощью электронного лабораторного или портативного кондуктометра (Milwaukee MW802 PRO pH/EC/TDS Meter), действуя согласно руководству по эксплуатации. Прибор позволяет проводить измерения в интервале от 0 до 20000 мкСм/см. Электрическое сопротивление жидкой пробы или водной дисперсии измеряют с использованием двух электродов с известной рабочей площадью при пропускании через них переменного электрического тока.

Количественное определение доли нелетучей фазы (сухого остатка) в синтезированных растворах и композициях проводили по методике ГОСТ 31939–2012, который устанавливает порядок анализа лакокрасочных материалов на предмет массовой доли веществ, не испаряющихся в условиях испытания.

Определение эффективности пеногашения по измерению высоты столба пены после взбалтывания – в герметичный контейнер вносят пенообразующую среду и пеногаситель, после чего энергично встряхивают в течение заданного времени. Эффективность пеногашения оценивают по высоте пенного столба непосредственно после встряхивания либо по времени оседания пены до установленного уровня. На результаты испытаний могут влиять температура, pH, химическая совместимость компонентов, интенсивность и тип перемешивания.

Для **оценки биоцидной активности консерванта Неомид 122** готовили агаровую питательную среду: 1,2 г агара на чашку Петри (диаметром 10 см) растворяли в 60 мл горячей воды, кипятили 1 минуту до прозрачности и охлаждали.

При необходимости для усиления роста микроорганизмов добавляли овечью кровь. Для каждой эмульсии готовили 4 чашки Петри, в которые вносили консервант в концентрациях 0; 0,25; 0,4 и 0,6 % от 1 г пробы. Чашки заливали агаром, после его застывания на поверхность высевали микроорганизмы вместе с пылью. Затем чашки помещали в тёплое тёмное место на 4–6 суток и фиксировали результаты.

Определение шероховатости: Параметры шероховатости поверхности регистрировали с помощью профилометра Surftest SJ-310.

Для определения **ζ-потенциала** (электрокинетического потенциала) эмульсий применяли метод светорассеяния электрофоретического типа с использованием анализатора Zetasizer Wave II.

Эпоксидное число определяли методом обратного титрования.

Размер частиц эмульсий определяли методом динамического светорассеяния с помощью прибора Particle size Analyzer PHOTOCORCompact.

Поляризационное сопротивление, потенциал и ток коррозии определяли методом поляризационных кривых (ASTM G59) в лаборатории № 204 Учебно-научного центра химической и электрохимической обработки поверхности (на правах отдела) РХТУ им. Д.И. Менделеева. Поляризационные испытания выполнены на потенциостате Autolab PGSTAT302 в потенциодинамическом режиме (скорость развёртки 5 мВ/с). Потенциалы измеряли относительно хлоридсеребряного электрода, противозлектрод – платинированный титан. Коррозионная среда – 5% NaCl. Торцы образцов перед испытаниями изолировали цапонлаком, затем образцы выдерживали в среде 1,5 ч при комнатной температуре. Сначала измеряли потенциал разомкнутой цепи (принят за начальный), далее поляризовали образец на ± 200 мВ относительно него. Потенциал и ток коррозии находили по пересечению касательных к тафелевским участкам вольтамперограмм.

Определение содержания изоцианатных групп. Количественное определение NCO-групп выполняют методом обратного титрования: свободные изоцианатные группы взаимодействуют с вторичным алифатическим амином с образованием карбамидов, а остаток амина титруют раствором щелочи.

Для проведения анализа использовали следующее аппаратура и реактивы: конические колбы с притертыми пробками вместимостью 250 мл, пипетку вместимостью 5 мл, бюретку вместимостью 25 мл. В работе применяли: циклогексанон (х.ч.); диэтаноламин (ч.д.а.) в виде 2 н раствора в циклогексаноне; 0,5 н спиртовой раствор соляной кислоты (х.ч.); этиловый спирт-ректификат; 0,5 н спиртовой раствор гидроксида калия (х.ч.); индикатор – 0,1 % спиртовой раствор бромфенолового синего.

В две конические колбы с притертыми пробками вместимостью 250 мл помещают навески полимера массой 0,3–0,5 г, взвешенные с точностью $\pm 0,0002$ г. Навески растворяют в 20 мл циклогексанона, затем пипеткой добавляют 5 мл 2 н раствора диэтиламина в циклогексаноне. Через 5 минут после начала реакции в систему вносят 30 мл 0,5 н соляной кислоты и 25 мл этилового спирта (с помощью пипетки). Оставшуюся свободную кислоту титруют спиртовым раствором КОН концентрацией 0,5 н, добавляя 15–20 капель индикатора бромфенолового синего до момента перехода окрашивания в голубой тон. Одновременно в идентичных условиях проводят титрование холостой пробы (без добавления полимерного образца). Массовую долю NCO-групп (в процентах) вычисляют по формуле:

$$[-NCO] = \frac{(V_1 - V_2) * K * 0,021}{m} * 100$$

где V_1 и V_2 – объем точно 0,5 н. раствора КОН, пошедшего на титрование «холостой» пробы и навески полимера, соответственно, мл;

K – поправочный коэффициент к титру 0,5 н. раствора КОН;

0,021 – масса изоцианатных групп, соответствующая 1 мл точно 0,5 н. раствора КОН, г.

Определение эпексидного числа. В процессе синтеза эпексиаминного аддукта, а также по его завершении, необходим контроль за протеканием реакции.

Контроль за ходом синтеза осуществляют путем периодического отбора проб и их анализа по эпексидному и аминному числам. Эпексидное число позволяет оценить количество эпексидных групп, вступивших в реакцию; в идеальном случае к завершению синтеза свободные эпексидные группы в системе отсутствуют.

Кинетику процесса оценивают по скорости уменьшения эпексидного числа во времени. Аминное число позволяет контролировать содержание первичных и вторичных аминогрупп в реакционной смеси, которое закономерно снижается по мере протекания реакции. Скорость процесса оценивают по кинетической зависимости уменьшения концентрации диэтанолamina во времени. По окончании синтеза по аминному числу судят о количестве непрореагировавшего диэтанолamina, что позволяет принять решение о необходимости его удаления из готового продукта.

В ходе работы контроль за протеканием синтеза осуществляли по эпексидному числу, поскольку определение аминного числа в данной системе не позволяет корректно оценить содержание эпексидных смол. Кроме того, в российской нормативной базе отсутствует стандартизированная методика определения аминного числа для подобных систем. Поэтому для характеристики процесса был выбран ГОСТ 56752–2015, который учитывает присутствие аминных соединений в составе эпексидных смол. Согласно данному стандарту, анализ эпексидного числа проводят методом обратного титрования, что обусловлено наличием аминных групп в исследуемом образце. Определение эпексидного числа проводили по ГОСТ 56752–2015. Навеску пробы массой 0,1–0,3 г растворяли в диметилформамиде (растворитель, рекомендованный стандартом для систем, содержащих эпексидно-аминные аддукты). После полного растворения добавляли ацетоновый раствор соляной кислоты (из расчета 1 мл HCl на 40 мл ацетона) и выдерживали смесь в течение 30 мин. Затем вносили 2–3 мл индикатора метилового красного и титровали 0,1 н раствором NaOH до перехода окраски из красной в желтую. Эпексидное число X_1 (в %) рассчитывали по формуле согласно стандарту.

$$X_1 = \frac{(V_5 - V_4)0,0043}{m_2} 1$$

V_5 – объём титранта (NaOH/AgNO₃, 0,1 М) в контроле, см³

V_4 – объём титранта (0,1 М) на пробу, см³

0,0043 – масса эпексигрупп на 1 см³ титранта (0,1 М), г

m_2 – масса анализируемого образца, г.

Критерием полноты протекания реакции синтеза эпоксиаминного аддукта служит его способность растворяться в воде при кислых значениях pH. Для создания кислой среды готовят водный раствор уксусной кислоты, в который затем вносят синтезированный аддукт.

2.3 Синтез соединений

В этой работе были синтезированы два акриловых сополимеров с различным молярным соотношением глицидилметакрилата и бутилметакрилата, а именно 2:8 и 3:7 (Таблицы 2, 3).

Таблица 2 – Соотношение реактивов для синтеза сополимера с молярным соотношением глицидилметакрилат : бутилметакрилат – 2:8.

Реактив	Масса, г	Количество, г
Глицидилметакрилат	2	0,014
Бутилметакрилат	8	0,056
АИБН	0,01	$6,09 \cdot 10^{-5}$
Толуол	23,3	0,253
Диэтаноламин	1,47	0,014

Таблица 3 – Соотношение реактивов для синтеза сополимера с молярным соотношением глицидилметакрилат : бутилметакрилат – 3:7.

Реактив	Масса, г	Количество, г
Глицидилметакрилат	3	0,0211
Бутилметакрилат	7	0,0493
АИБН	0,01	$6,09 \cdot 10^{-5}$
Толуол	23,3	0,253
Диэтаноламин	2,22	0,0211

Синтез акрилового сополимера

В колбу (Рисунок 7) наливают толуол, тщательно продувают систему инертным газом, затем включают перемешивание и поднимают температуру до 60 °С. После этого через капельную воронку, не прекращая перемешивание, вводят смесь мономеров (бутилметакрилат и глицидилметакрилат), в которой предварительно растворён инициатор (АИБН). По завершении введения

мономеров температуру поднимают до 80-85 °С и выдерживают при этой температуре в течение 4,5 – 5 часов.

Для получения чистого сополимера в полученный раствор добавляют осадитель, чтобы отделять полимер от растворителя (в качестве осадителя могут использоваться гептан, декан и другие). Осаждённый полимер отделяют от растворителя, после чего перекладывают в чашку Петри и помещают в вакуумный сушильный шкаф при разряжении 700-725 мм рт. ст. и температуре 40 °С до полного удаления растворителя.

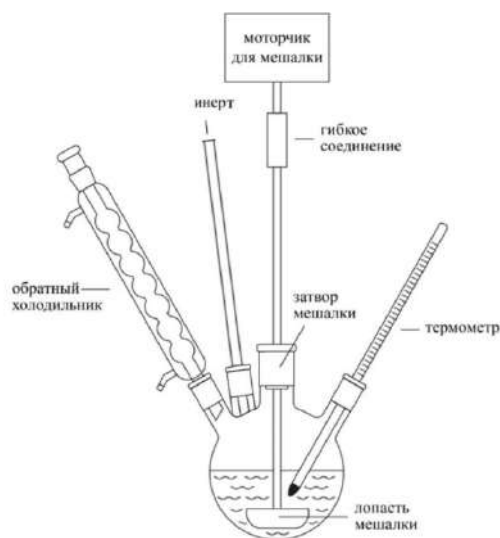


Рисунок 7 – Установка для синтеза акрилового сополимера

В нашем синтезе необходимо использовать установку с инертным газом, поскольку присутствие кислорода в воздухе может вызывать нежелательные побочные реакции, которые в дальнейшем могут негативно повлиять на свойства полученного сополимера.

Синтез эпоксиаминного аддукта акрилового сополимера

Раствор акрилового сополимера в толуоле помещают в колбу (Рисунок 8), где его сначала продувают инертным газом, затем включают перемешивание и нагревают до 50 °С. В закрытую делительную воронку добавляют жидкий диэтаноламин, после чего воронка открывается так, чтобы диэтаноламин поступал в колбу каплями. После завершения добавления диэтанолamina делительная воронка закрывается, и температура теплоносителя поднимается до 70 °С. Синтез

продолжается в течение 90 минут. Качественным подтверждением реакции является полное растворение смолы в водном растворе уксусной кислоты.

Полученный раствор помещают в оборудование для отгонки растворителя под пониженным давлением, что позволяет удалить основную часть растворителя. Затем высококонцентрированный раствор аминного аддукта помещают в вакуумный сушильный шкаф при разряжении 700-725 мм рт. ст. и температуре 40 °С до полного удаления толуола.

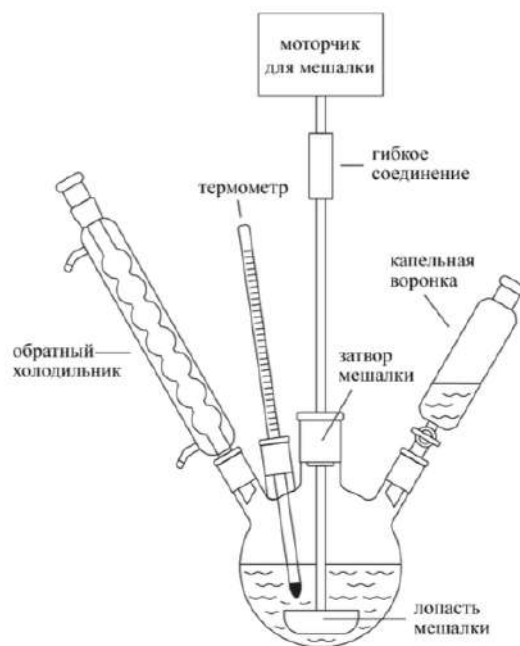


Рисунок 8 – Установка для синтеза эпоксиаминного аддукта акрилового сополимера

После этого чистый аминный аддукт растворяют в бутилгликоле до получения примерно 50% концентрации, что необходимо для последующего получения водной эмульсии.

Синтез блокированного изоцианата

В реактор (Рисунок 8) загружаются изоцианат и блокирующие агенты, такие как бутанол и ДМЭА (Таблица 4, 5). Синтез проводится (Рисунок 9) при температуре 70 °С в течение трех часов при подключенном продувании колбы инертным газом.

Таблица 4 – Соотношение реагентов для синтеза блокированного изоцианата (Изофорондиизоцианат)

Реагент	Масса, г	ММ, г/моль
Изофорондиизоцианат	57,6	222
ДМЭА	23,15	89
Бутанол	19,25	74,12
Сумма	100	

Таблица 5 – Соотношение реагентов для синтеза блокированного изоцианата (HDX-100)

Реагент	Масса, г
HDX-100	50
ДМЭА	9,08
Бутанол	19,40
Бутилцеллозольв	30,89
Сумма	100

После синтеза перекладывают в чашку Петри и помещают в вакуумный сушильный шкаф при разрежении 700-725 мм рт. ст. и температуре 40 °С. Полученный продукт растворяется в 30% бутилгликоле.

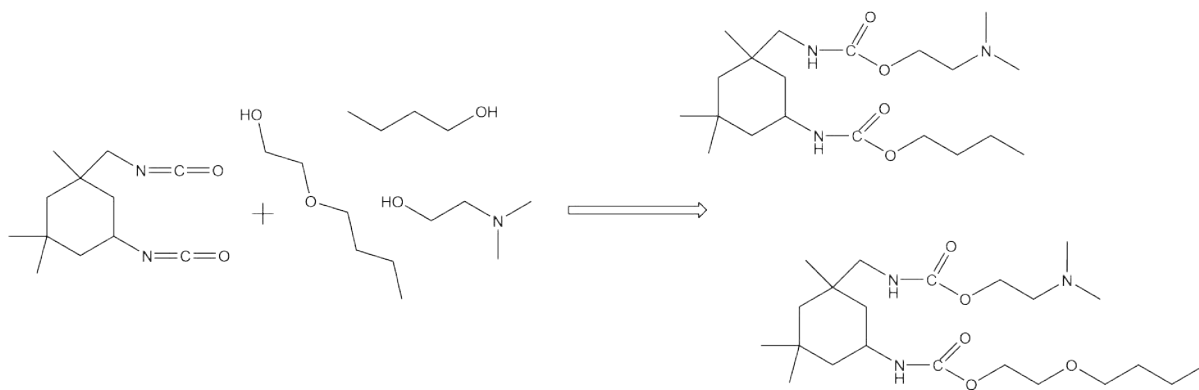


Рисунок 9 – Получение блокированного изоцианата

Синтез блокированного изоцианатного преполимера осуществляли в две стадии (Рисунок 10).

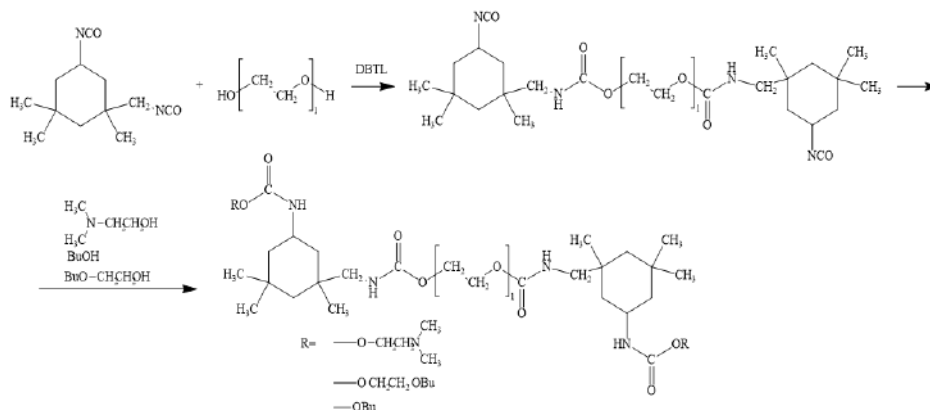


Рисунок 10 – Схема синтеза блокированного изоцианата преполимера (IPDI-PEG-400)

На первой стадии проводили синтез изофторондиизоцианатного преполимера (IPDI-PEG-400) реакцией присоединения полиэтиленгликоля ПЭГ-400 к изофторондиизоцианату (IPDI) в присутствии катализатора дибутилдилаурата олова (DBTL). Полученный продукт представлял собой вязкую жидкость жёлтого цвета. На второй стадии синтезированный преполимер подвергали взаимодействию со смесью бутанола, бутилцеллозольва и диметилэтанолamina (ДМЭА). Введение бутилцеллозольва и ДМЭА обеспечивает гидрофильность системы, а наличие третичных аминогрупп от ДМЭА позволяет после нейтрализации кислотами переходить в водорастворимую солевую форму. Конечный продукт В1-IPDI-PEG-400 также был получен в виде вязкой жидкости жёлтого цвета.

Синтез модифицированного эпоксидного олигомера

Экспериментальная установка для модификации материала (Рисунок 11) представляет собой комплекс оборудования для проведения синтеза в органическом растворителе.

Процесс осуществляется в трехгорлой колбе, оснащенной мешалкой, термометром и отводной трубкой, где реакционная масса в ксилоле нагревается колбонагревателем до температуры 180-200°C и выдерживается в течение 5 часов в атмосфере инертного газа (азота или аргона) для предотвращения окислительных процессов. В ходе реакции образуется парогазовая смесь ксилола с водой, которая

через теплоизолированное соединение поступает в насадку Дина-Старка, соединенную с холодильником с водяным охлаждением.

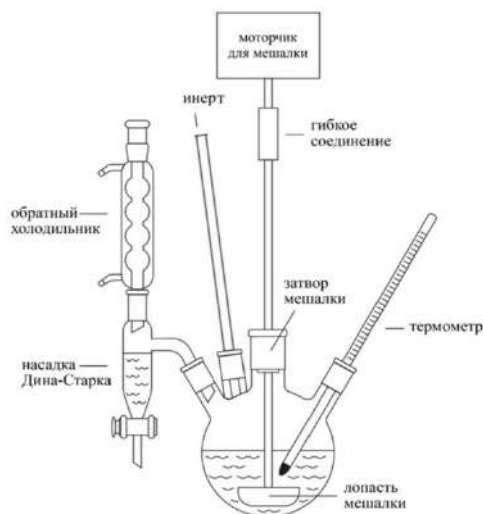


Рисунок 11 – Установка для модификации эпоксидного олигомера

При конденсации паров в ловушке Дина-Старка происходит фазовое расслоение за счет разности плотностей компонентов: вода ($\rho \approx 1 \text{ г/см}^3$) скапливается в нижней части, а ксилол ($\rho \approx 0,87 \text{ г/см}^3$) - в верхней. Регулярное удаление водного конденсата через вентиль насадки позволяет смещать равновесие реакции в сторону образования целевого продукта согласно принципу Ле Шателье. Применение ксилола в качестве азеотропообразующего растворителя позволяет эффективно отгонять побочную воду из реакционной зоны, что является ключевым фактором успешного протекания процесса модификации.

Синтез эпоксиаминного аддукта

Синтез проводят при строгом температурном контроле, начиная с нагрева реакционной смеси до 50°C при умеренном перемешивании. Диэтаноламин, предварительно расплавленный на водяной бане при $40\text{--}50^\circ\text{C}$ для перевода в жидкое состояние (температура плавления 27°C), добавляют в реактор (Рисунок 8) по каплям через делительную воронку. После окончания прикапывания реагента воронку закрывают, после чего температуру реакционной массы повышают до 70°C и продолжают синтез в течение часа при интенсивном перемешивании.

Особое внимание уделяют поддержанию температуры ниже 110°C, так как ее превышение приводит к потемнению продукта и ухудшению его характеристик.

2.4 Получение эмульсий на основе эпоксиаминного аддукта пленкообразующих веществ и блокированного изоционата

Для обеспечения возможности нанесения материала методом электроосаждения необходимо превратить его в водорастворимую форму полиэлектролита путем нейтрализации. Превращение эпоксиаминного аддукта в полиэлектролит происходит в результате взаимодействия аминогрупп с карбоновыми кислотами, что приводит к образованию четвертичных аммониевых солей. Полученные соединения способны к электролитической диссоциации в водной среде с образованием поликатионов и кислотных анионов.

Нейтрализующие агенты играют ключевую роль в формировании стабильных систем для катодного электроосаждения, оказывая комплексное влияние на их технологические и эксплуатационные характеристики. В качестве нейтрализаторов могут использоваться различные кислоты и их ангидриды; молочная, уксусная и сульфаминовая кислоты.

В аминный аддукт, растворенный в бутилгликоле, вводят рассчитанное количество уксусной кислоты в виде водного раствора, при этом количество молей уксусной кислоты соответствует количеству молей диэтанолamina. Затем, при механическом перемешивании, добавляют необходимое количество воды, чтобы достичь концентрации полимера в эмульсии около 10-20%.

2.5 Получение покрытий

Подготовка стальной пластины к катодному электроосаждению заключалась в её тщательной протирке чистой тканью, пропитанной сначала уайт-спиритом, а затем ацетоном, что обеспечивало полное обезжиривание поверхности. Обработка выполнялась согласно ГОСТ 9.402-2004.

Для нанесения покрытия использовали лабораторную установку (Рисунок 12), работающую в режимах постоянного напряжения и постоянного тока. Она

состояла из ванны с футеровкой объёмом 0,5 литра, оборудованной мешалкой и подключённой к термостату. Нержавеющая пластина выполняла функцию анода, а катодом являлось само окрашиваемое изделие – стальная пластина. Условия осаждения: температура 30-35 °С, длительность 30-120 секунд, перемешивание в процессе, постоянное напряжение. После осаждения пластинки с покрытием промывали технической водой, затем дистиллированной. Затем следовала воздушная выдержка в течение 20 минут и финишная термообработка в конвекционном сушильном шкафу при 180°С (20 минут).

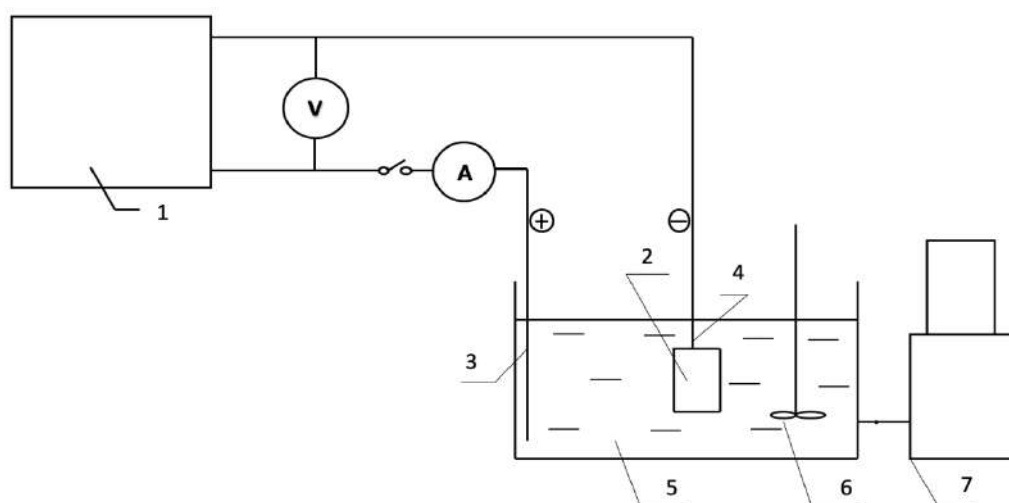


Рисунок 12 – Схема принципиального устройства для электроосаждения; 1 – источник постоянного тока; 2 – изделие, подвергаемое окрашиванию; 3 – анодный электрод; 4 – катодный электрод; 5 – резервуар для электроосаждения; 6 – устройство для перемешивания; 7 – терморегулятор

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Синтез акриловых сополимеров

Были синтезированы два акриловых сополимера с молярными соотношениями «бутилметакрилат: глицидилметакрилат» 8:2 (BuGly8-2) и 7:3 (BuGly7-3) (Рисунок 13).

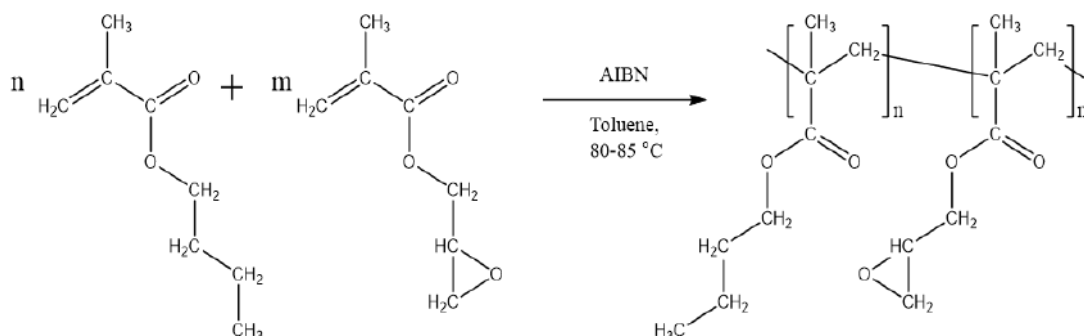


Рисунок 13 – Структурная схема синтеза глицидилсодержащего акрилового сополимера

Структура сополимеров была изучена методами ИК-спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния (Раман) и ЯМР-спектроскопии на ядрах ^1H . На спектрах ^1H ЯМР присутствуют сигналы всех основных групп сополимеров, что также свидетельствует об успешном завершении реакции (Рисунок 14А). Интегральное отношение протонов в сополимерах соответствует расчётным значениям. На ИК-Фурье спектрах (Рисунок 14В) пики при 1130 см^{-1} и 1710 см^{-1} соответствуют связям С–О и С=О сложноэфирных групп соответственно. Пики при 2900 и 680 см^{-1} соответствуют связям С–Н. Полоса поглощения средней интенсивности при 948 см^{-1} соответствует эпоксидным группам. Пик при 1420 см^{-1} соответствует группам CH_3 .

По данным ГПХ (Рисунок 14С, таблица 6), оба сополимера характеризуются одномодальным распределением молекулярных масс и сходными значениями средневесовой (M_w) и среднечисловой (M_n) молекулярных масс. Показатели дисперсности (M_w/M_n) соответствуют типичным значениям для полимеров, полученных радикальной полимеризацией.

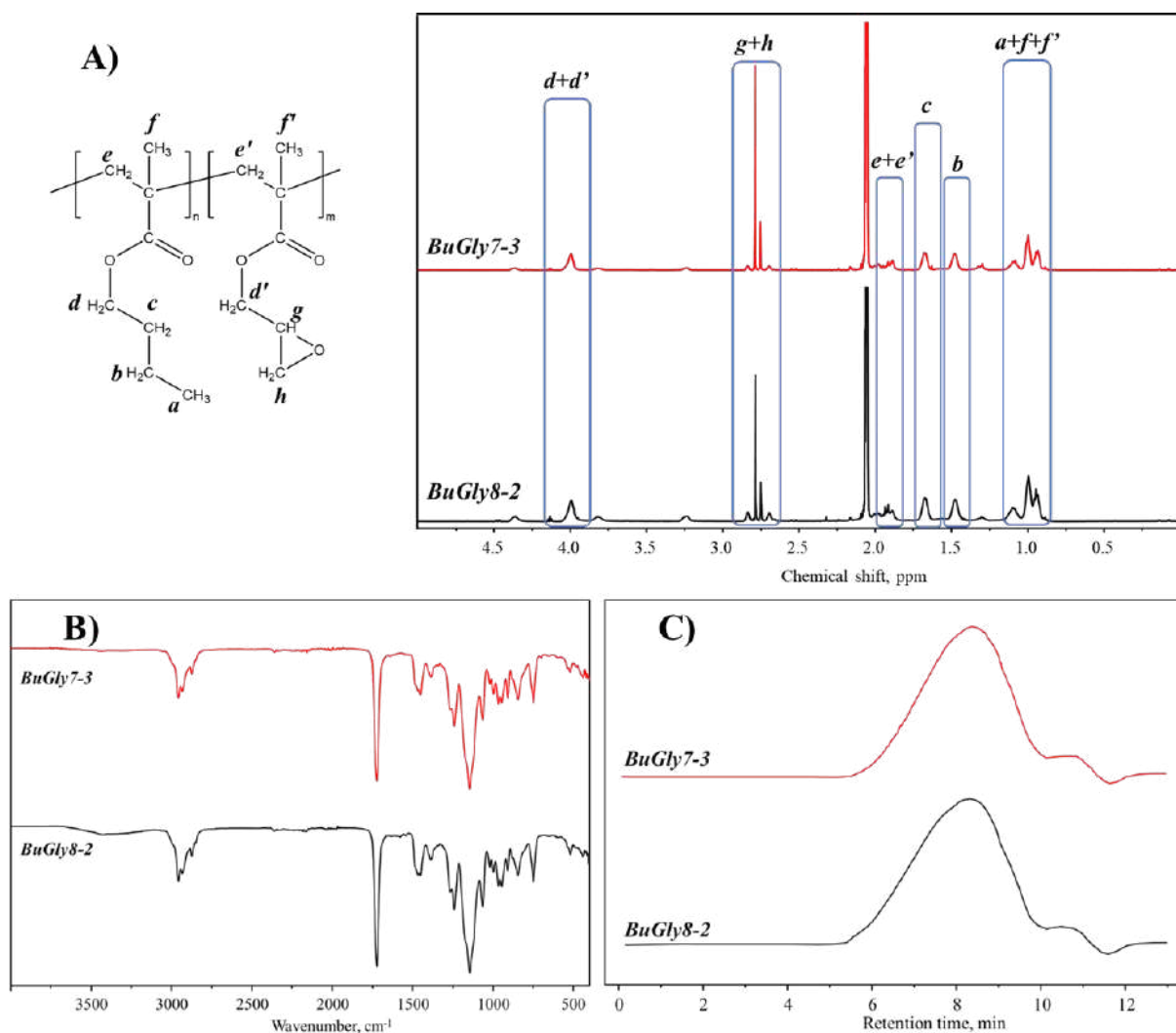


Рисунок 14 – Спектры ЯМР ^1H (А), ИК-спектры FTIR (В) и кривые ГПХ (С) синтезированных сополимеров

Таблица 6 – Результаты анализа гель-проникающей хроматографии относительно полистирольных стандартов

Сополимер	M_n	M_w	M_w/M_n
<i>BuGly8-2</i>	77 000	193 000	2,5
<i>BuGly7-3</i>	70 000	164 000	2,33

Примечание: M_w – среднечисловая масса, г/моль; M_w – средневесовая масса, г/моль; M_w/M_n – индекс полидисперсности.

В Раман-спектрах (Рисунок 15) наблюдаются аналогичные пики, что также подтверждает химическое строение синтезированных сополимеров.

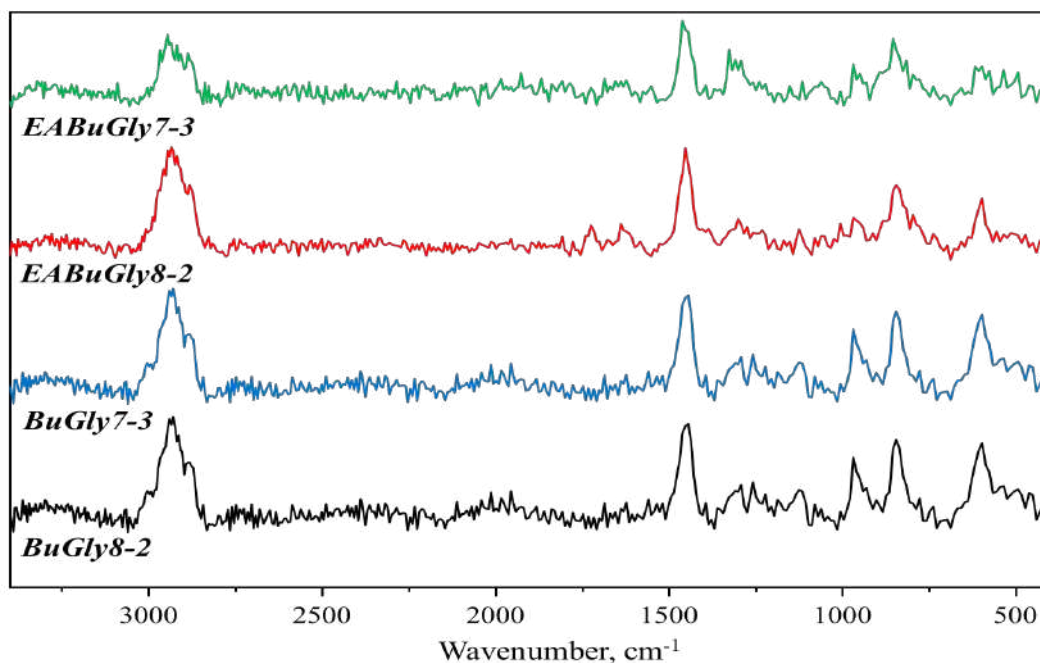


Рисунок 15 – Спектрограмма комбинированного рассеивания синтезированных полимеров

3.2 Синтез эпоксиаминного аддукта на основе акриловых сополимеров

Эпоксиаминные аддукты EA-BuGly8-2 и EA-BuGly7-3 были синтезированы присоединением диэтаноламина к эпоксидным группам синтезированных сополимеров (Рисунок 16). Полученный продукт представлял собой высокоэластичный полимер желтоватого цвета.

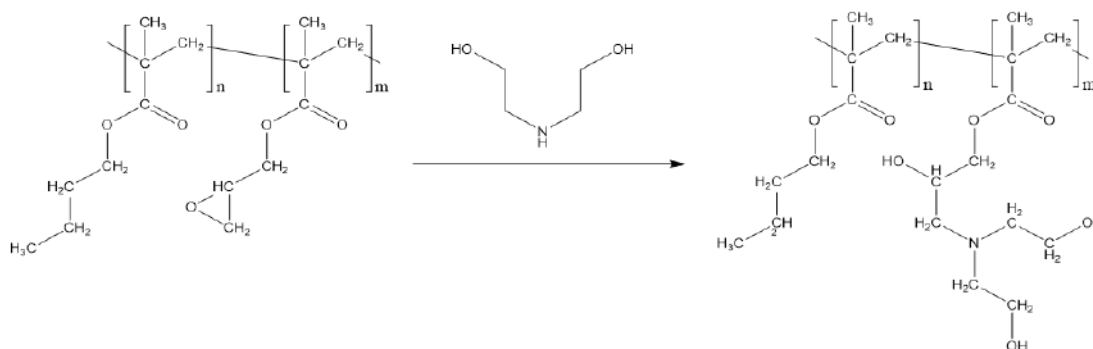


Рисунок 16 – Структурная схема синтеза эпоксиаминного аддукта

Химическое строение полученных аддуктов также исследовали методами ИК-Фурье, Раман- и ^1H ЯМР-спектроскопии. На спектрах ^1H ЯМР присутствуют сигналы всех основных групп сополимеров, что также подтверждает полное завершение реакции (Рисунок 17А). Кроме того, наблюдается появление новых сигналов в области 3,5–3,7 м.д., относящихся к протонам групп $=\text{CHON}$ и $-\text{CH}_2\text{OH}$,

что свидетельствует об успешном образовании эпоксиаминного аддукта. Интегральное отношение протонов в сополимерах соответствует расчётным значениям.

ИК-Фурье спектры EA-BuGly7-3 и EA-BuGly8-2 (Рисунок 17В) демонстрируют сходные пики. Пики при 1130 см^{-1} и 1710 см^{-1} соответствуют связям С–О и С=О соответственно. Пики поглощения при 2900 см^{-1} и 680 см^{-1} соответствуют связям С–Н. Появляется новый пик при 3400 см^{-1} , который указывает на образование ОН-групп. Кроме того, появляется полоса поглощения средней интенсивности при 1060 см^{-1} соответствует связям С–N. Следует отметить, что новые пики при 3400 см^{-1} и 1060 см^{-1} более интенсивны для EA-BuGly7-3 по сравнению с EA-BuGly8-2, что обусловлено более высоким содержанием эпоксидных групп в исходных сополимерах, приводящим к большему содержанию amino- и гидроксильных групп в конечных аддуктах.

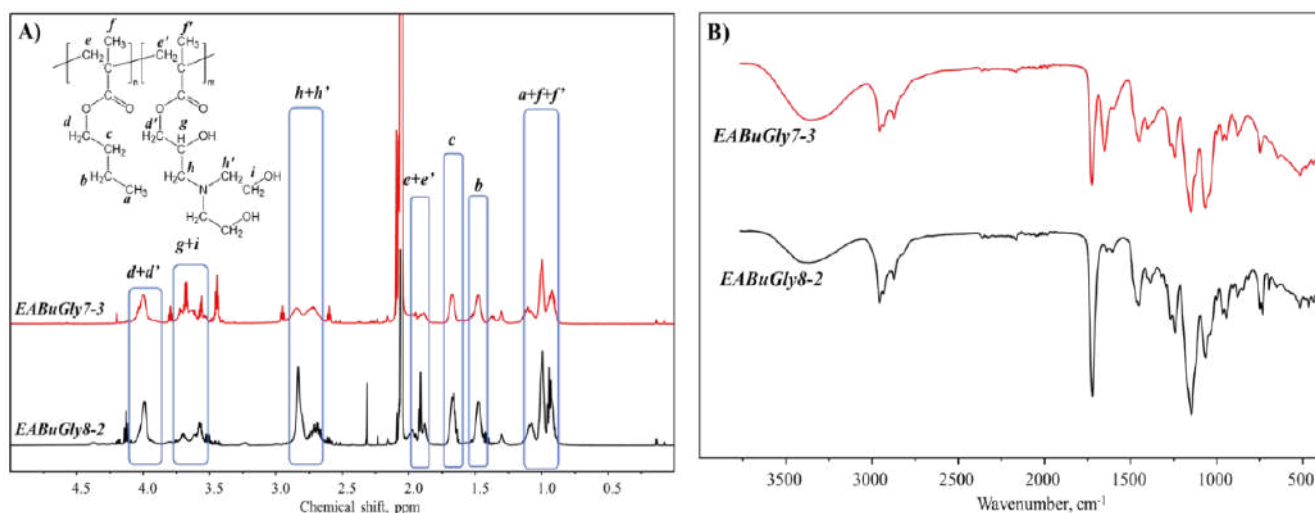


Рисунок 17 – ^1H ЯМР (А) и ИК-спектроскопия (В) спектров синтезированных аддуктов

Раман-спектры (Рисунок 15) демонстрируют сходные пики, что также подтверждает химическую структуру аддуктов.

3.3 Синтез блокированного изоцианата преполимера

Методом ЯМР-спектроскопии (Рисунок 18А) установлено, что в спектре IPDI-PEG-400, в отличие от исходного IPDI, появляются новые сигналы при 3,6 м.д. и 4,1 м.д., отнесённые к протонам метиленовых групп основной цепи PEG и

протонам метиленовых групп вблизи образовавшихся уретановых фрагментов соответственно. В спектре BI-IPDI-PEG-400 дополнительно зафиксированы сигнал при 2,2 м.д., соответствующий метильным группам звеньев DMEA, а также сигналы при 1,3 м.д. и 1,5 м.д., относящиеся к метиленовым протонам бутильных групп. ИК-спектр BI-IPDI-PEG-400 (Рисунок 18В) характеризуется полным отсутствием полосы поглощения при 2240 см^{-1} , характерной для изоцианатных групп, что свидетельствует об успешном протекании реакции изоцианатных групп.

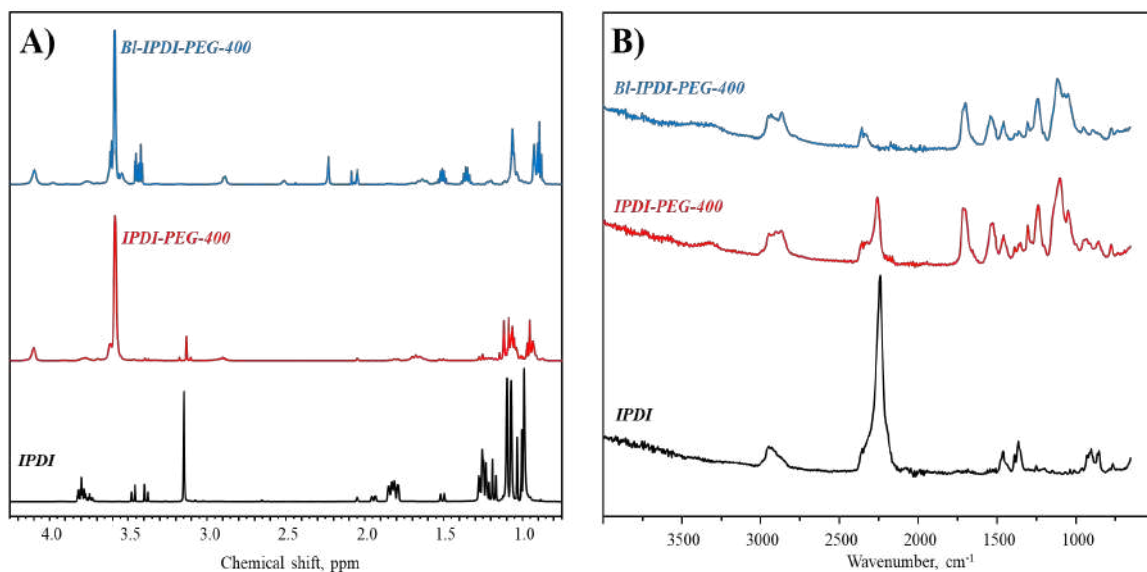


Рисунок 18 – ЯМР (А) и ИК-спектроскопия (В) спектров исходного IPDI, IPDI-PEG-400 и BI- IPDI-PEG-400

3.4 Разработка и исследование акриловых покрытий

Исследование свойств покрытий на основе синтезированных аддуктов проведено на следующем этапе работы. В раствор эпоксиамин добавляли блокированный изоцианатный отвердитель как для процесса пневматического распыления, так и для катодного электроосаждения. При воздействии повышенных температур протекает реакция деблокирования изоцианатных групп, которые далее взаимодействуют с гидроксильными группами эпоксиаминных аддуктов, что приводит к формированию сшитой полимерной сетки (Рисунок 19).

Испытания выполнялись в полном соответствии с нормативами ГОСТ, установленными для лакокрасочных материалов. Осуществлен сравнительный анализ характеристик образцов, сформированных методом пневматического

распыления на основе смеси эпоксиаминного аддукта с акриловым сополимером и блокированного изоцианатного отверждающего агента, с последующей термообработкой при 200 °С. Следует также отметить, что покрытия на основе EA-BuGly7-3 и EA-BuGly8-2 не показали различий в физико-механических свойствах [81] (Таблица 7).

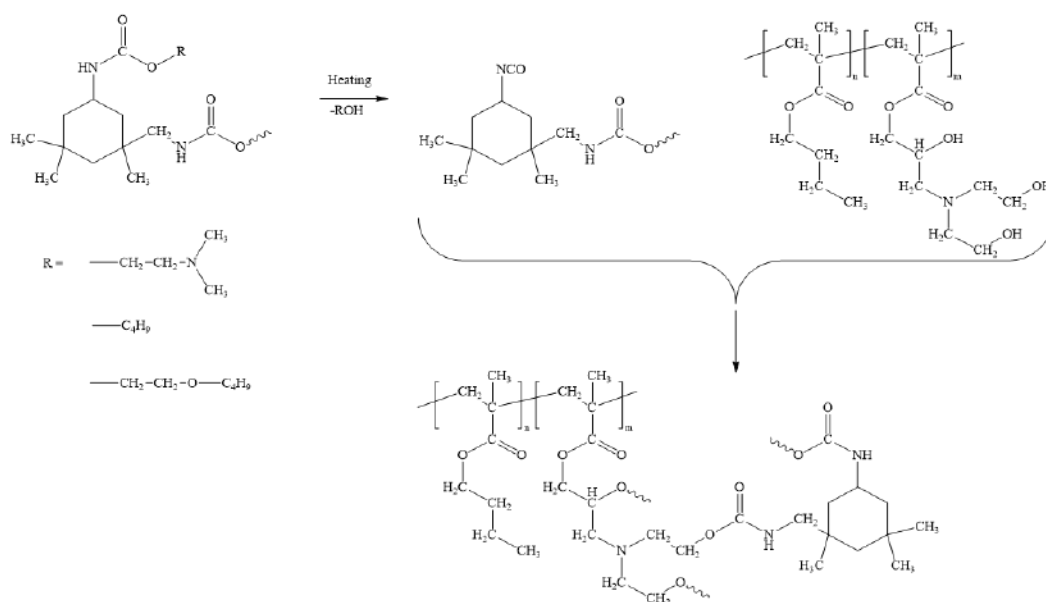


Рисунок 19 – Отверждение синтезированных полимеров

Таблица 7 – Физико-механические свойства покрытий

Испытание	Нормативный документ	Результат
Адгезия методом решетчатого надреза, балл.	ГОСТ 31149-2014	0
Прочность при ударе, см	ГОСТ 53007-2008	100
Эластичность пленки при изгибе, мм	ГОСТ 6806-73	6
Толщина покрытия, мкм	ГОСТ 31993-2013	20-25

Все эти результаты показывают, что полученные покрытия обладают хорошими физико-механическими свойствами, а синтезированные сополимеры являются перспективными для электроосаждаемых покрытий. Для катодного электроосаждения покрытий сначала эпоксиаминные аддукты вводили в реакцию с карбоновыми кислотами (молочной и уксусной) для получения солевой формы (Рисунок 20), способной образовывать стабильные эмульсии в воде. После реакции смесь разбавляли водой для получения 10 мас. % эмульсии полимера.

Было обнаружено, что при добавлении кислоты к сополимеру EA-BuGly7-3 образуется высоковязкое гелеобразное вещество, что может объясняться высоким содержанием полярных и ионных групп, которые в результате приводят к сильным

межмолекулярным взаимодействиям и образованию нековалентных сетей. Сополимер EA-BuGly8-2 давал стабильную эмульсию, поэтому его исследовали в дальнейших экспериментах. Были измерены дзета-потенциал и размер частиц эмульсии сополимера EA-BuGly8-2, нейтрализованных молочной и уксусной и совмещенной эмульсии аддукта сополимера EA-BuGly8-2 и HDX100 (Таблица 8, Рисунок 21).

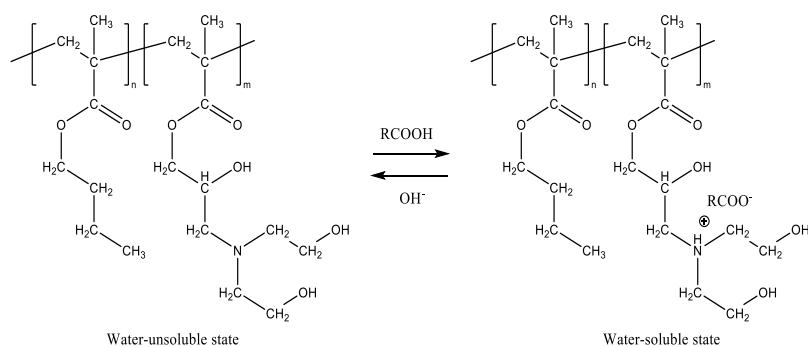


Рисунок 20 – Схема получения соли эпоксиаминного аддукта

Таблица 8 – Свойства эмульсий сополимера EA-BuGly8-2

Показатель	EA-BuGly8-2 молочной	EA-BuGly8-2 уксусной	EA-BuGly8-2 молочной + HDX
d_z , нм	+48	+42,6	+50
Дзета – Потенциал, мВ	230	635,8	217

Примечание: d_z – диаметр частиц.

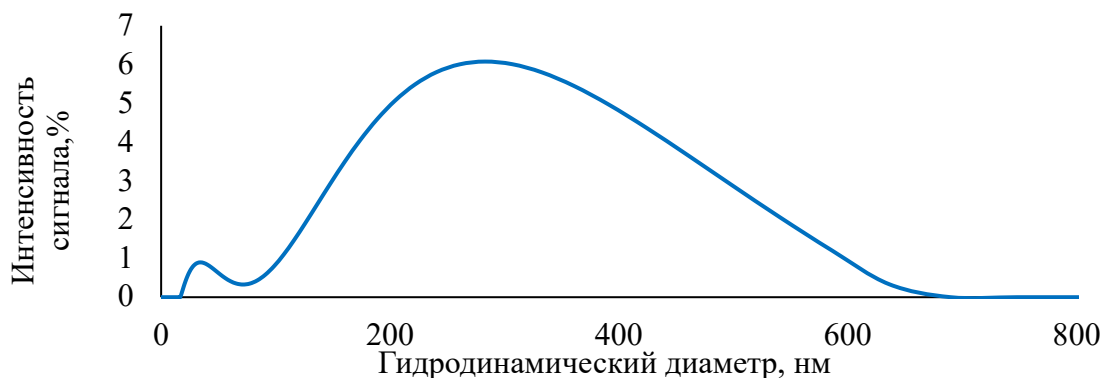


Рисунок 21 – Распределение частиц по размерам водной эмульсии на основе аддукта сополимера EA-BuGly8-2 и HDX 100

Параметры, как pH и электропроводность, важны для электроосаждения, поэтому мы сравнили эти параметры для солей, полученных из молочной и уксусной кислот, при различном содержании кислот (Таблица 9, Рисунки 22,23).

Таблица 9 – Зависимость pH и удельной электропроводности от количества введённых кислот

Кислота	Степень нейтрализации, %	Значение pH	Электропроводность, мСм/см
Молочная	50	5,9	1,01
	60	5,6	1,06
	70	5,1	1,27
	80	4,8	1,46
	90	4,5	1,51
	100	4,2	1,64
Уксусная	60	6,0	1,65
	70	5,8	2,06
	80	5,6	2,18
	90	5,4	2,78
	100	5,2	3,27

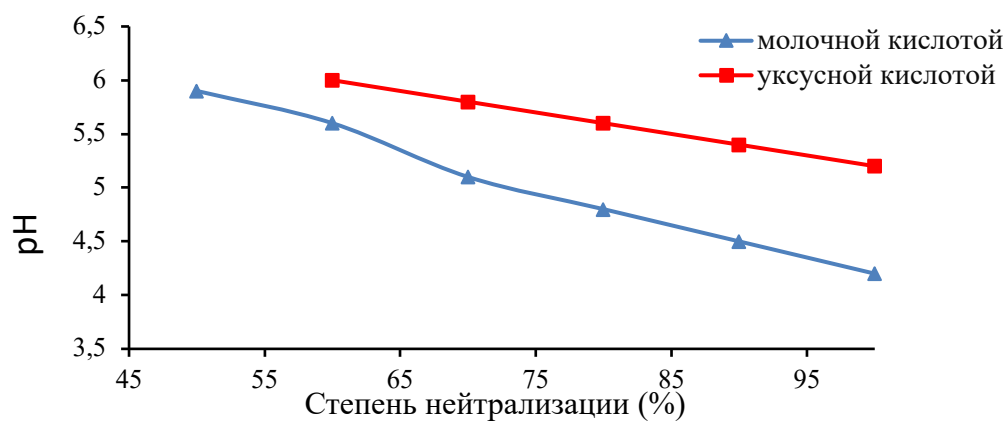


Рисунок 22 – Зависимость pH эмульсии от степени нейтрализации

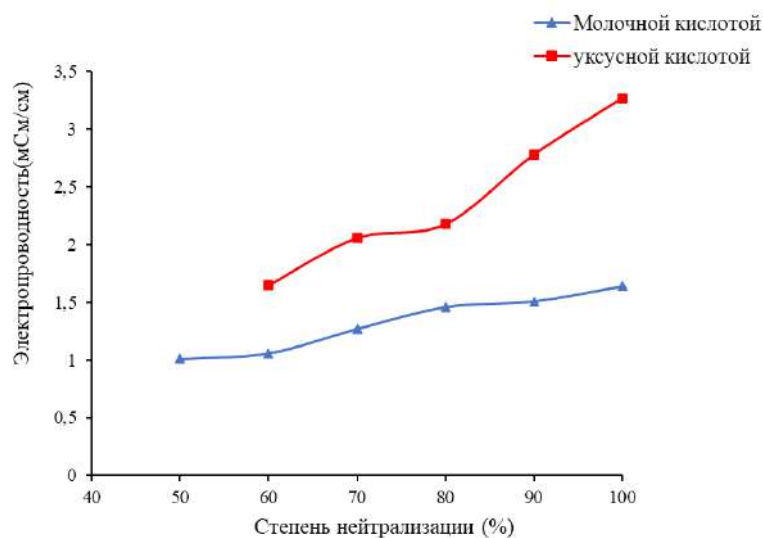


Рисунок 23 – Зависимость электропроводности эмульсии от степени нейтрализации

Оптимальное значение pH для катодного электроосаждения составляет 5,5–6, а электропроводности – 1,5–2. Следовательно, предпочтительным является использование молочной кислоты при 60% нейтрализации. Перед нанесением покрытия в эмульсию добавляли стехиометрическое количество блокированного изоцианата. В процессе электроосаждения варьировали два параметра – время и напряжение осаждения (Таблица 10). После осаждения покрытия промывали деионизированной водой и отверждали при 200 °С в течение 20 минут (Рисунок 24).

Таблица 10 – Условия нанесения покрытий на основе эпоксиаминного аддукта акрилового сополимера 8:2 и HDX100

U, В	τ , с	Внешний вид образца	Стабильность эмульсии
40	30	Однородное покрытие, присутствуют незначительные дефекты	Стабильна
50	30	Однородное покрытие, присутствуют незначительные дефекты	Стабильна
60	60	Однородное покрытие, без дефектов	Стабильна
60	30	Неоднородное покрытие, многочисленные дефекты	Стабильна
90	30	Неоднородное покрытие, многочисленные дефекты	Стабильна
90	60	Неоднородное покрытие, многочисленные дефекты	Стабильна
120	30	Неоднородное покрытие, многочисленные дефекты	Стабильна
120	60	Неоднородное покрытие, многочисленные дефекты	Стабильна
150	30	Неоднородное покрытие, многочисленные дефекты	Стабильна
150	60	Неоднородное покрытие, многочисленные дефекты	Стабильна
60	30	Однородное покрытие, присутствуют незначительные дефекты	Стабильна

Примечание: U – напряжение ванны, τ – время.



Рисунок 24 – покрытия полученные при катодном электроосаждении с отвердителем (№ 1 и 11)

Наилучшие покрытия были получены при напряжении от 40 до 60 В (Рисунок 25). Они были равномерными и содержали незначительные дефекты.

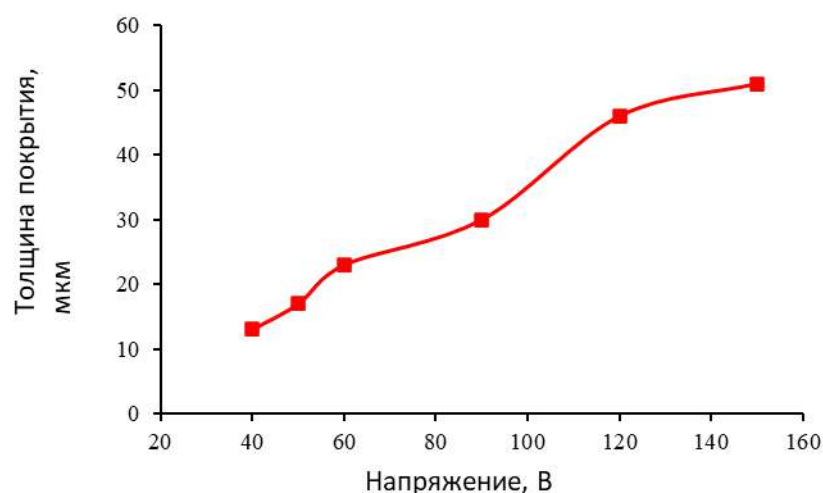


Рисунок 25 – Толщина покрытий

Коалесцент вводили в количестве 0,05 % масс. в готовую эмульсию. В первую очередь оценивали внешний вид и свойства покрытий (Таблица 11).

Результаты испытаний полученных ЛКП показали, что покрытия характеризуются высоким значением адгезии и прочности, а также равномерностью толщины с двух сторон на всей поверхности подложки (Таблица 12).

Таблица 11 – Условия нанесения покрытий на основе эпоксиаминного аддукта акрилового сополимера 8:2 и HDX100 с Коалесцентом

U, В	τ , с	Внешний вид образца	Стабильность эмульсии
40	30	Однородное покрытие, без дефектов	Стабильна
50	30	Однородное покрытие, без дефектов	Стабильна
60	30	Однородное покрытие, присутствуют незначительные дефекты	Стабильна

Таблица 12 – Результаты испытаний ЛКП

Показатель	ГОСТ	Значение	Внешний вид образцов
Толщина покрытия, мкм	ГОСТ 31993 - 2013	15-25	
Адгезия методом решётчатого надреза, балл	ГОСТ 31149 - 2014	0	
Прочность при ударе, см	ГОСТ 4765 - 73	100	

Для оценки антикоррозионных характеристик стали 08кп [81] методом потенциодинамической поляризации исследовали полученные покрытия (Рисунок 26, Таблица 13).

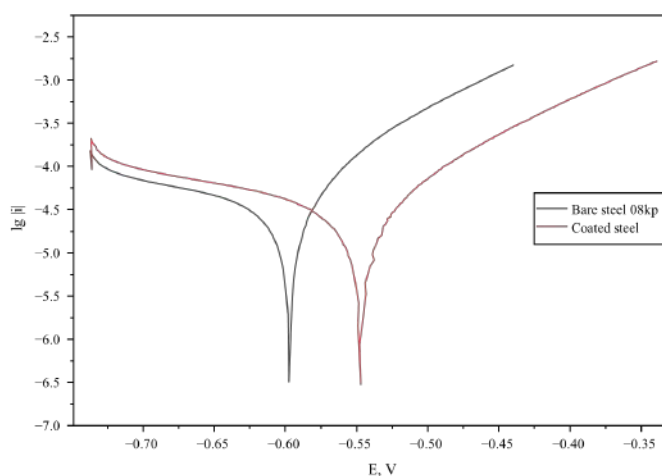


Рисунок 26 – Поляризационные кривые стали 08кп и стали с покрытием

Таблица 13 – Результаты поляризационных измерений

Образец	$I_{\text{corr}} \cdot 10^5, \text{A}$	R, Ohm	E, V	Скорость коррозии, мм/год
Сталь 08кп	48,801	594,55	-0,395	10,523
Сталь с покрытием	5,31	930,14	-0,345	0,622

Полученные данные свидетельствуют о том, что катодное покрытие уменьшает скорость коррозии почти в 17 раз – с 10,523 мм/год до 0,622 мм/год. Таким образом, разработанные покрытия можно считать перспективными для защиты стали от коррозии.

3.5 Синтез блокированного полиизоцианата

Блокированный полиизоцианат получали в ходе взаимодействия с блокирующими агентами (Рисунок 27).

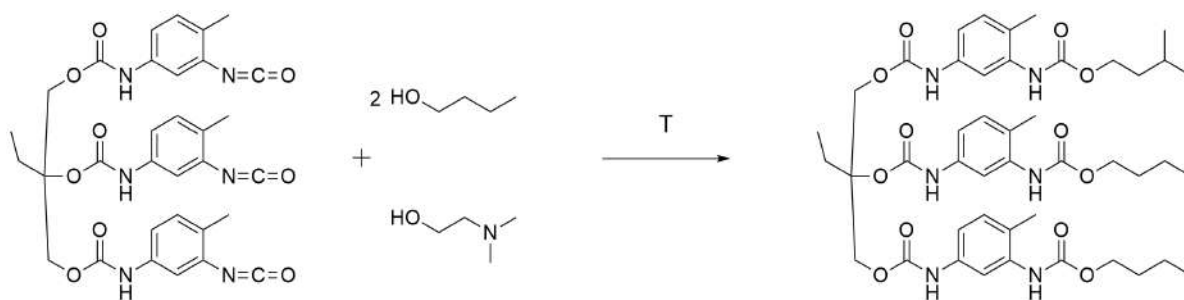


Рисунок 27 – Схема взаимодействия полиизоцианата с блокирующими агентами

Структуру полученного изоцианата подтверждали с помощью ^1H ЯМР спектра (Рисунок 28).

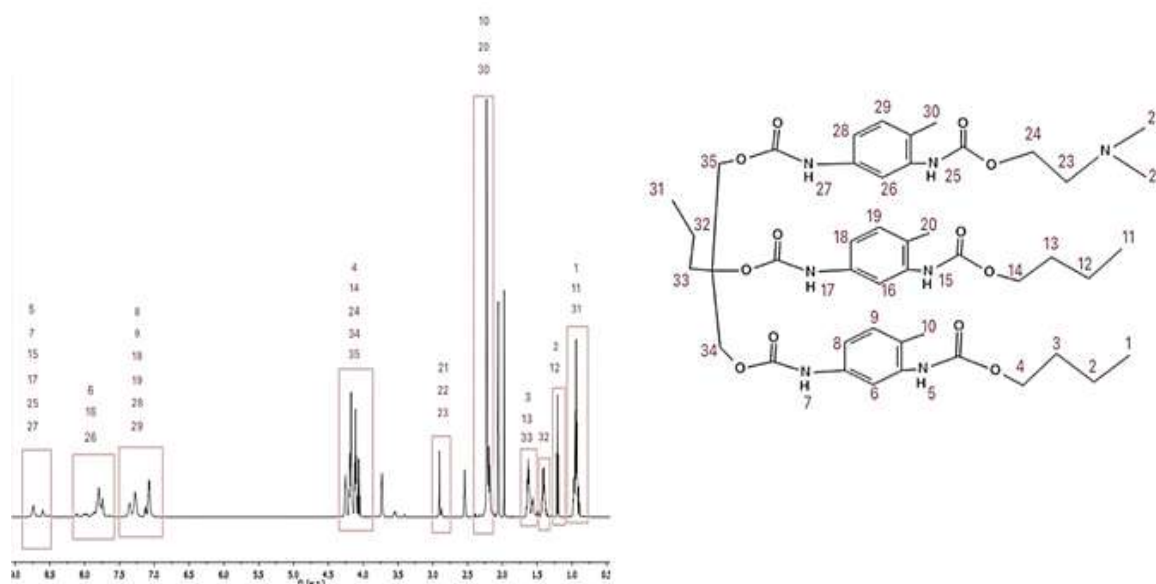


Рисунок 28 – ЯМР-спектр блокированного изоцианата

Данные ЯМР подтверждают структуру синтезированного блокированного изоцианата. Сдвиг идёт от пика 2,05 м.д., что соответствует растворителю – дейтерированному ацетону. Пики до 2 м.д. показывают водороды в углеводородных радикалах. Пик 2,24 м.д. соответствуют метильным радикалам в бензольном кольце. Пики около 2,76 м.д. говорят о наличии углеводородных радикалов рядом с азотом. Углеводородные части рядом с кислородом характеризуются пиками порядка 4,1-4,3 м.д. Незамещённые углеводородные части в бензольном кольце соответствуют пикам 7,35-8 м.д. Пики 8,5-8,7 м.д. говорят о наличии водорода в уретановой группе.

3.6 Синтез эпоксиаминного аддукта

Был осуществлен синтез эпоксиаминного аддукта на основе модифицированной стеариновой кислотой эпоксидной смол (Рисунки 29, 30).

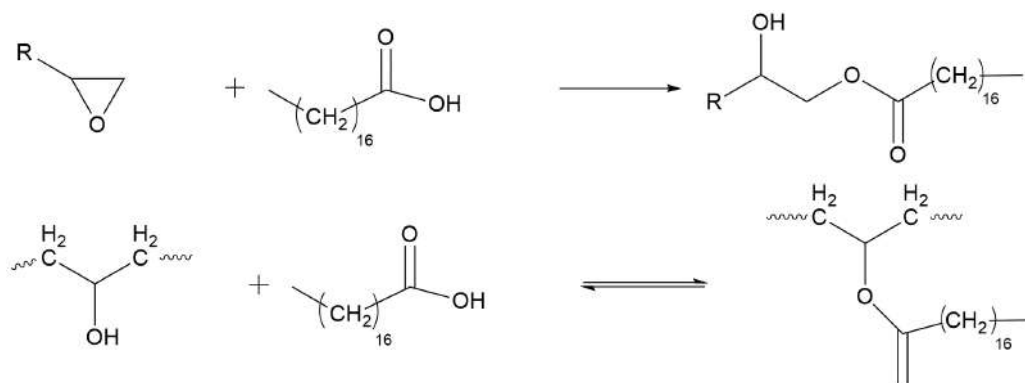


Рисунок 29 – Схема реакции стеариновой кислоты с эпоксидным олигомером

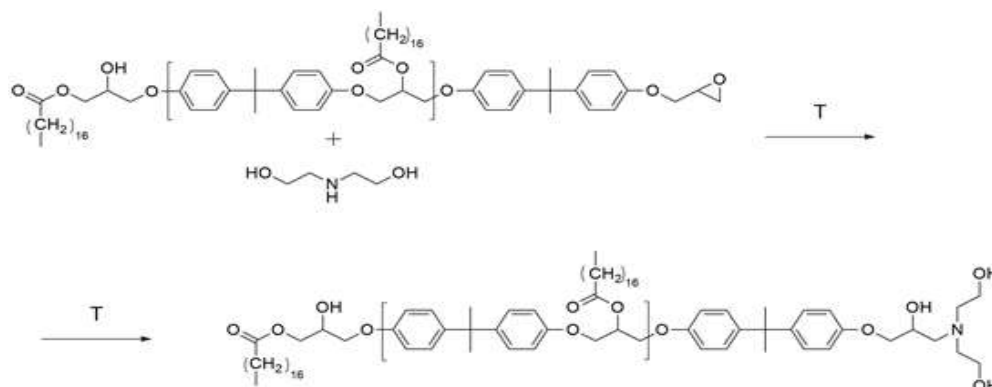


Рисунок 30 – Схема реакции модифицированного эпоксидного олигомера с ДЭА

Исследование кинетики реакции показало, что во времени протекания реакции происходит уменьшение значения ЭЧ (Рисунок 31).

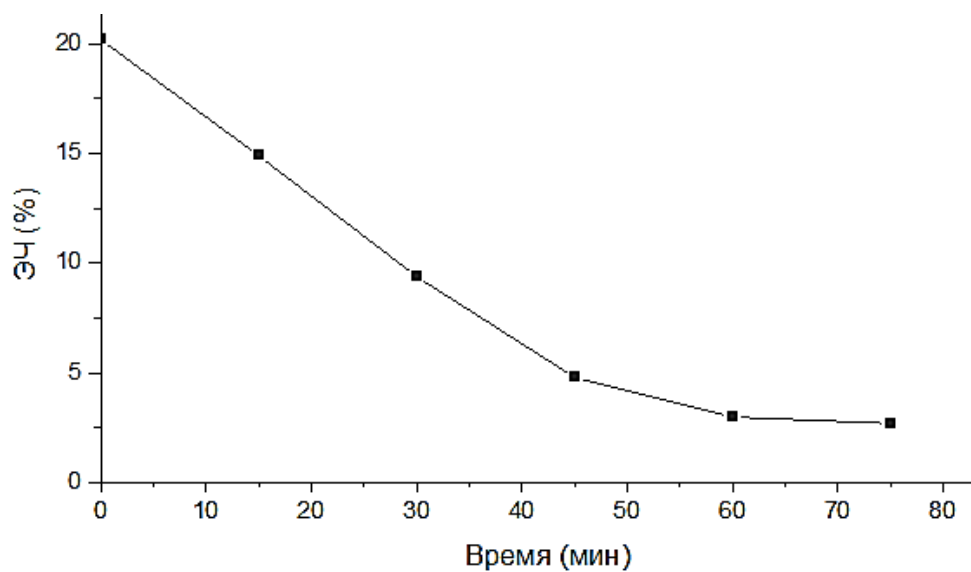
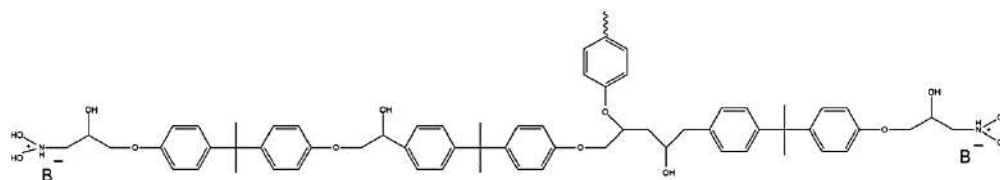


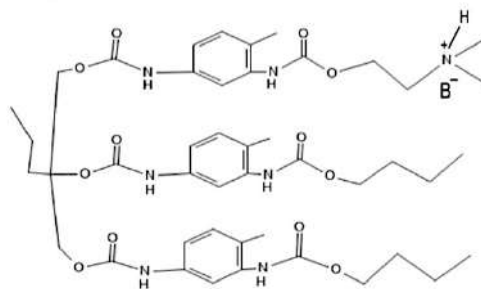
Рисунок 31 – Кинетический график реакции модифицированного эпоксидного олигомера с ДЭА

3.7 Создание эмульсии

Для создания эмульсии проводили нейтрализацию полученных продуктов (Рисунок 32).



а)



б)

Рисунок 32 – Нейтрализованная форма олигомеров, а) эпоксиаминного аддукта б) нейтрализованная форма блокированного полиизоцианата

В качестве нейтрализующих агентов были использованы уксусная кислота, молочная и сульфаминовая кислота.

Расчёт кислоты вели по количеству ДЭА и ДМЭА соответственно в олигомерах эпоксиаминного аддукта и блокированного изоцианата. Эквимольное количество кислоты и соответствующего амина принято за 100 % нейтрализации.

Были изучены параметры эмульсий модифицированного эпоксиаминного аддукта и блокированного изоцианата с различными нейтрализующими агентами при 100 % нейтрализации (Таблица 14).

Таблица 14 Параметры эмульсии модифицированного эпоксиаминного аддукта и блокированного изоцианата

Тип эмульсии	Нейтрализатор	pH	Электропроводность, mS/cm	ζ – потенциал, мВ
Эмульсия модиф. ЭАА	Уксусная кислота	5,5	2,16	+19
	Молочная кислота	5,3	3,6	+13
	Сульфаминовая кислота	4,2	7,7	+8
Эмульсия блокированного диизоцианата	Уксусная кислота	5,5	1,9	+33
	Молочная кислота	5,4	1,7	+32
	Сульфаминовая кислота	4,9	2	+21

Из приведенных данных видно, что эмульсии на основе блокированного полиизоцианата являются более стабильными, в сравнении с эмульсиями на основе эпоксиаминного аддукта. Также наблюдается тенденция к снижению значения дзета потенциала, по которому можно судить о стабильности эмульсий при переходе от уксусной кислоты к сульфаминовой.

Совмещение отвердителя и пленкообразующего проводили двумя способами: 1) предварительная нейтрализация компонентов кислотой и последующее совмещение с помощью перемешивающего устройства 2) предварительное совмещение пленкообразующего и отвердителя в растворе сорастворителя бутилгликоля с помощью перемешивающего устройства и последующая нейтрализация совмещенной системы.

Были изучены параметры эмульсий из отдельно нейтрализованных эпоксиаминного аддукта и блокированного изоцианата и нейтрализованных после совмещения растворов (Таблица 15).

Таблица 15 – Параметры эмульсии совмещенных эпоксиаминного аддукта и блокированного изоцианата

Тип эмульсии	Нейтрализатор	pH	Электропроводность, mS/cm	ζ , потенциал, мВ
Эмульсия из предварительно нейтрализованных пленкообразующего и отвердителя	Уксусная кислота	5,2	2,16	+20
	Молочная кислота	5,1	2,05	+19
	Сульфаминовая кислота	4,2	7,7	+15
Эмульсия из нейтрализованного общего раствора в бутилгликоле пленкообразующего и отвердителя	Уксусная кислота	4,8	4,8	+33,5
	Молочная кислота	5,4	4,4	+25
	Сульфаминовая кислота	3,2	9	+23

Стабильной считается дисперсная система со значением ζ – потенциала больше 30 мВ, близкими значениями обладают эмульсии, полученные при нейтрализации предварительно совмещенных растворов пленкообразующего и блокированного изоцианата, при этом сохраняется тенденция снижения pH и увеличения электропроводности эмульсий при переходе от уксусной кислоты к сульфаминовой.

Однако значения электропроводности всех эмульсий выше необходимых для оптимального нанесения. Значения электропроводности и pH зависят от степени нейтрализации, для определения оптимальных параметров исследовали зависимость электропроводности, pH и размера частиц от степени нейтрализации.

Чем больше степень нейтрализации, тем ниже значение pH, что ожидаемо, так как при добавлении кислоты концентрация ионов водорода увеличивается. Значения pH у эмульсий, нейтрализованных молочной и уксусной кислоты в зависимости от степени нейтрализации изменялись примерно одинаково от 7 до 5 при 30% и 100% соответственно. Однако pH у эмульсий, нейтрализованных

сульфаминовой кислотой, резко понижается с 7 до 2 при 30 % и 100 % нейтрализации соответственно (Рисунок 33).

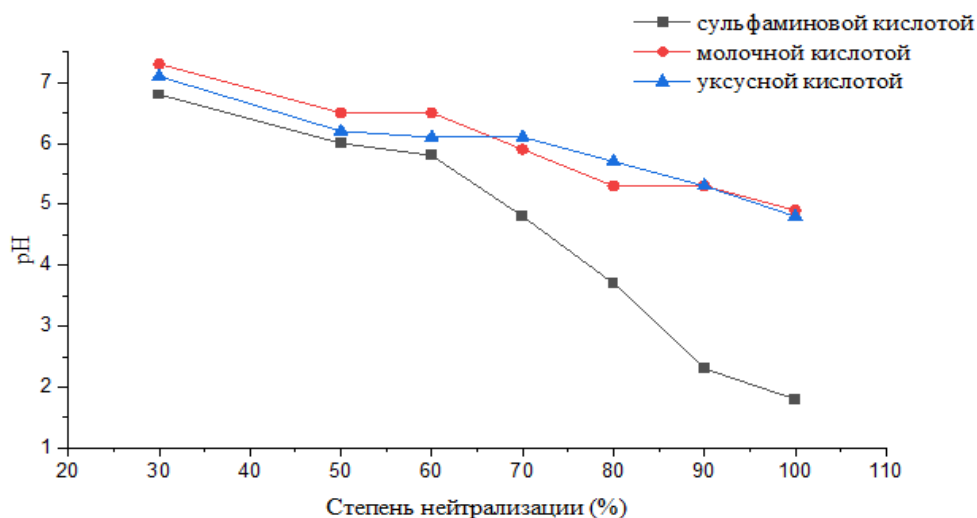


Рисунок 33 – Зависимость pH эмульсии от степени нейтрализации

Значения электропроводности более чувствительны к степени нейтрализации. Чем больше степень нейтрализации, тем выше электропроводность. Самая низкая электропроводность в ходе всего эксперимента была у эмульсий, нейтрализованных молочной кислотой. А самая высокая электропроводность при различных степенях нейтрализации наблюдалась у эмульсий, нейтрализованных сульфаминовой кислоты (Рисунок 34).

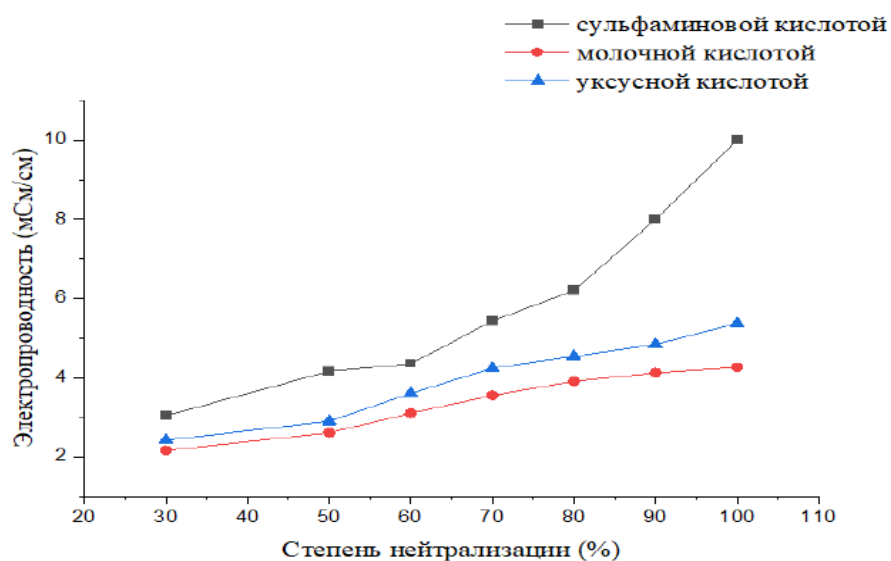


Рисунок 34 – Зависимость электропроводности эмульсии от степени нейтрализации

Размер частиц также важен для описания и предсказания стабильности эмульсий. Более предпочтительным для рабочего раствора является меньший размер капель в эмульсии. Чем больше степень нейтрализации, тем меньше гидродинамический радиус. У эмульсий, нейтрализованных молочной и уксусной кислотой размеры частиц, практически совпадают и изменяются от 140 до 70 при степени нейтрализации от 50 % до 100 % (Рисунок 35). У эмульсий, нейтрализованных сульфаминовой кислотой размеры частиц выше от 170 до 110 при степени нейтрализации от 50 % до 100 %. Однако, стоит отметить, что гидродинамический радиус не всегда характеризовался узким распределением. Для большинства измерений распределение было бимодально с широкими пиками, что говорит о неоднородности размера частиц и частичной агломерации. Возможно, это происходит из-за сильного разбавления эмульсий для проведения измерений методом динамического светорассеяния, но этот аспект требует дополнительных исследований.

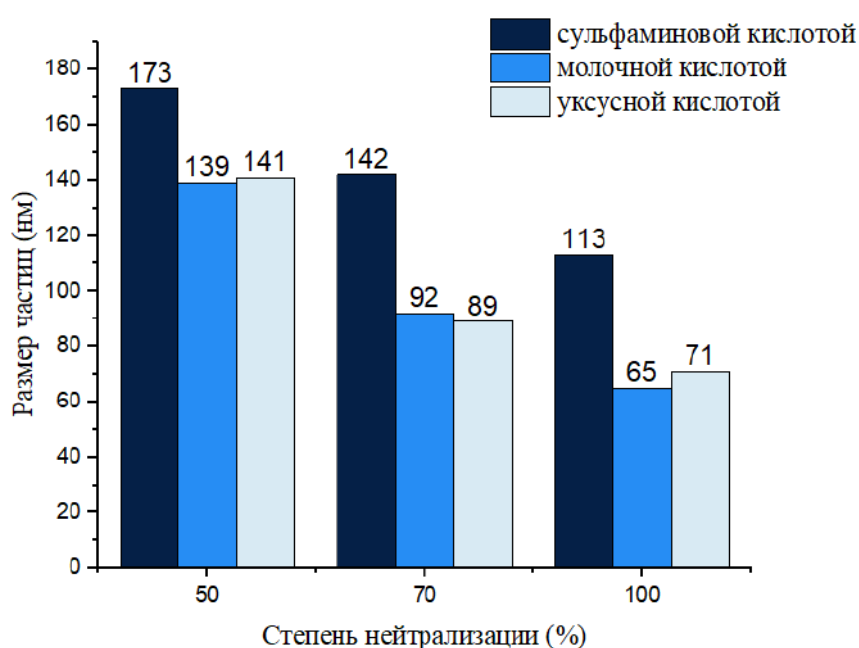


Рисунок 35 – Зависимость размера частиц от степени нейтрализации

После проведения различных исследований параметров эмульсии [82] было проведено электроосаждение эмульсий эпоксиаминного аддукта с блокированным изоцианатом, нейтрализованных уксусной, молочной либо сульфаминовой кислотой. Осаждение композиций, нейтрализованных молочной кислотой,

обеспечило получение равномерных покрытий. Напротив, при использовании уксусной и сульфаминовой кислот из-за высокой электропроводности среды происходил активный электролиз воды; выделяющийся на катоде водород (в виде пузырей) не позволял сформироваться покрытию на металле. Параллельно ванна насыщалась гидроксид-ионами, что вызывало коагуляционные процессы в эмульсии. Также предположили протекание окислительная деструкции при высокой электропроводности из-за большого количества выделяющегося кислорода. Поэтому дальнейшие исследования проводили для эмульсии с молочной кислотой в качестве нейтрализующего агента. По результатам исследований зависимости параметров от степени нейтрализации выявлено, что оптимальной степенью нейтрализации для данной композиции является - 70%, так как рН находится в области от 5,5 до 6,5, а электропроводность при этом наименьшая в сравнении с прочими нейтрализующими агентами. Также для данного образца наблюдалась наименьшая агломерация при анализе методом динамического светорассеивания.

3.8 Получение и исследование покрытий на основе низкомолекулярного эпоксидного олигомера и блокированного изоцианата

На основе эмульсии с молочной кислотой электроосаждением была получена серия покрытий (Таблица 16).

При напряжении 40 Вольт и времени 30 с были получены покрытия, характеризующиеся сплошностью и однородностью. Такие низкие значения оптимальных параметров электроосаждения свидетельствуют о высокой скорости осаждения, при увеличении напряжения и времени нанесения формируется слой, не способный удерживаться на поверхности металла. Такие результаты обусловлены большим количестве ионных центров, образовавшихся при нейтрализации эпоксиаминного аддукта, поэтому в дальнейших работах будет исследован процесс нанесения эмульсий, полученных на основе высокомолекулярных олигомеров.

Таблица 16 – Параметры электроосаждения

U, В	τ , с	I, А	Внешний вид образца	Стабильность эмульсии
40	30	0,39	Сплошное покрытие с двух сторон	Стабильна
40	60	0,36	Сплошное покрытие, имеются небольшие дефекты	Стабильна
60	30	0,59	Сплошное покрытие, имеются дефекты	Стабильна
60	60	0,45	Сплошное покрытие, имеются дефекты	Стабильна
90	30	0,67	Отсутствие сплошности, дефектное покрытие	Стабильна
90	60	0,53	Отсутствие сплошности, дефектное покрытие	Стабильна
120	30	0,71	Отсутствие сплошности, дефектное покрытие	Стабильна
120	60	0,62	Отсутствие сплошности, дефектное покрытие	Стабильна

Примечание: I – сила тока.

Результаты испытаний полученных ЛКП показали, что покрытия характеризуются высоким значением адгезии и прочности, а также равномерностью толщины с двух сторон на всей поверхности подложки (Таблица 17).

Таблица 17 – Результаты испытаний ЛКП

Показатель	ГОСТ	Значение	Внешний вид образцов
Толщина покрытия, мкм	ГОСТ 31993 - 2013	25	
Адгезия методом решётчатого надреза, балл	ГОСТ 31149 - 2014	0	
Прочность при ударе, см	ГОСТ 4765 - 73	100	

Для исследования влияния природы плёнкообразователя и типа блокированного изоцианата были получены четыре эмульсионные системы: на основе модифицированной смолы с блокированным преполимером изофорондиизоцианата (МодПрер) и с блокированным HDX-100 (МодHDX), а также на основе немодифицированной смолы с теми же отвердителями (НеМодПрер и НеМодHDX). Установлены зависимости pH и электропроводности этих эмульсий от степени нейтрализации.

Строение исходного и блокированного изоцианатов (HDX-100) подтверждено ^{13}C ЯМР спектроскопией. Показано, что после блокировки характерная полоса изоцианатных групп (122 м.д.) исчезает и появляется сигнал, соответствующий уретановой группе (156 м.д.), что свидетельствует о завершении реакции (Рисунок 36).

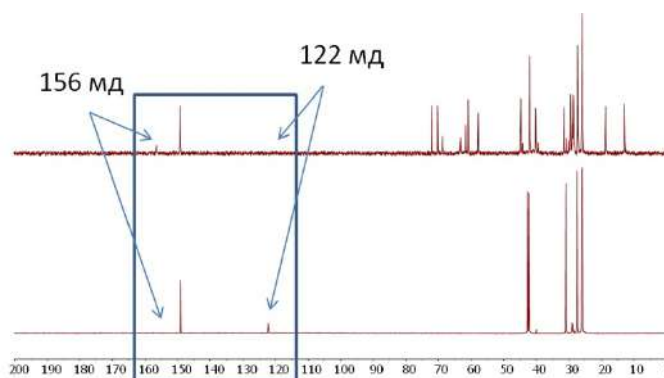


Рисунок 36 – ^{13}C ЯМР -спектры соединений HDX-100

Для оценки влияния степени нейтрализации на стабильность эмульсий готовили образцы с нейтрализацией 50, 75, 90 и 100 %. Установлено, что эпоксиаминные аддукты образуют однородную эмульсию только при полной нейтрализации (100 %) (Таблица 18).

Таблица 18 – Значения pH и электропроводности исследуемых пленкообразующих при полной нейтрализации

Пленкообразующее	pH	Электропроводность , мСм/см	d _ч , нм	Степень полидисперсности	ζ - потенциал, мВ
Эпоксидная смола	5,1	3,1	91	22	42,5
Модифицированная эпоксидная смола	5,5	2,1	260	23,7	37,2

Все исследованные смолы пригодны для получения катафорезных грунтовок. Ключевым показателем стабильности эмульсий является дзета-потенциал – электрический потенциал на границе раздела фаз «капля – дисперсионная среда». Высокий дзета-потенциал (более 30 мВ) свидетельствует об электростатическом отталкивании частиц, что предотвращает их агрегацию и обеспечивает устойчивость системы. Значения pH и электропроводности эмульсий находятся в оптимальном для катафореза диапазоне. Наилучшие показатели зафиксированы для немодифицированной эпоксидной смолы.

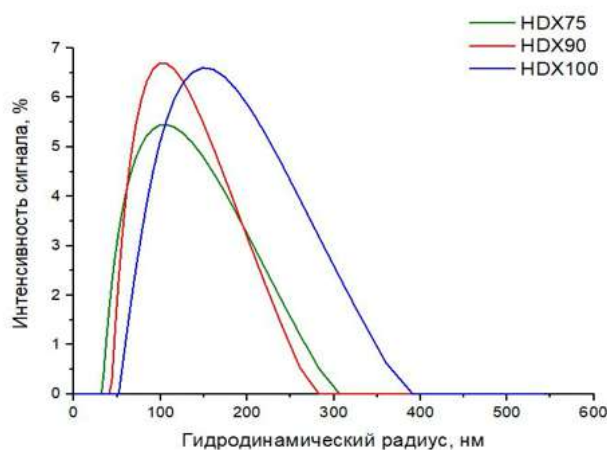
Было рассчитано количество молочной кислоты, эквивалентно диэтаноламину и масса воды, необходимая для получения концентрации 30%. Были получены эмульсии со степенью нейтрализации 75, 80, 90 и 100%. Был заблокирован и исследован преполимер изофорондиизоцианата и HDX-100 (Таблица 19).

Таблица 19 – Экспериментальные данные, полученные для эмульсий преполимера изофорондиизоцианата и HDX-100

Параметр	HDX-100 75%	HDX-100 90%	HDX-100 100%	Prep Isofor 75%	Prep Isofor 90%	Prep Isofor 100%
d_n , нм	98	98	136	27	37	66
Степень полидисперсности	28,5	23,5	25,7	22,2	23,5	28,6
ζ -потенциал, мВ	17,1	16,2	23	13	12	15
pH	7	6,3	5	6,5	6,3	5
Электропроводность, мСм/см	2,1	2,9	3,5	1,43	1,9	2,12

Эмульсии на основе HDX-100 характеризуются более крупными частицами (Рисунок 37) и более высокими значениями электропроводности по сравнению с эмульсиями преполимера изофорондиизоцианата при одинаковой степени нейтрализации. С увеличением степени нейтрализации наблюдается рост ζ -потенциала (Таблица 19).

а)



б)

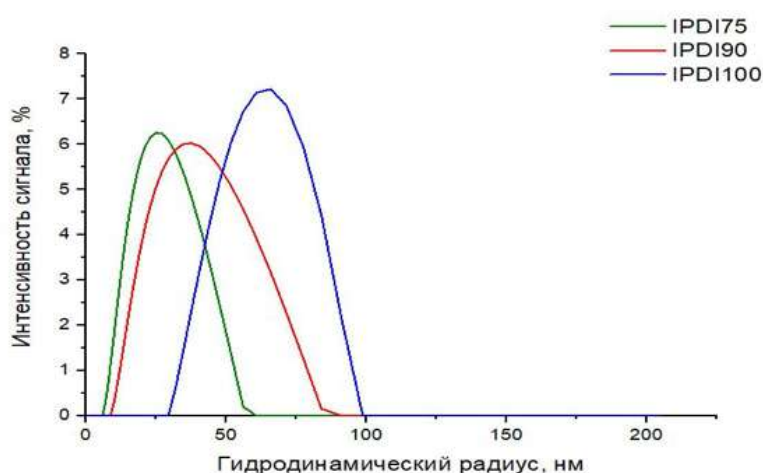


Рисунок 37 – Распределение гидродинамических диаметров частиц, усредненных по интенсивности сигнала, в эмульсиях нейтрализованных изоцианатов а) блокированный HDX-100 б) блокированный преполимер ИФДИ

Технология получения катафорезных материалов включает смешение смолы с отвердителем и последующую нейтрализацию. Оптимизацию проводят по зависимостям pH, электропроводности и ζ -потенциала эмульсии от степени нейтрализации. На основе этих данных выбирают оптимальную степень нейтрализации и готовят эмульсии с наилучшими характеристиками.

С повышением степени нейтрализации pH закономерно снижается (Рисунок 38), а электропроводность возрастает (Рисунок 39). Полученные значения электропроводности согласуются с данными для индивидуальных компонентов.

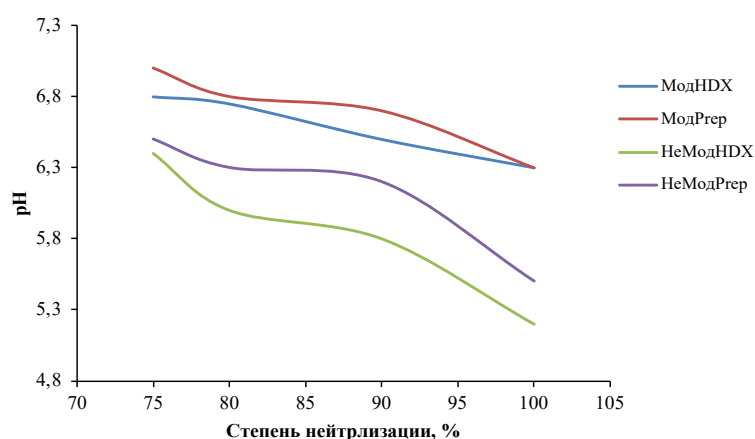


Рисунок 38 – Зависимость pH от степени нейтрализации исследуемых эмульсий

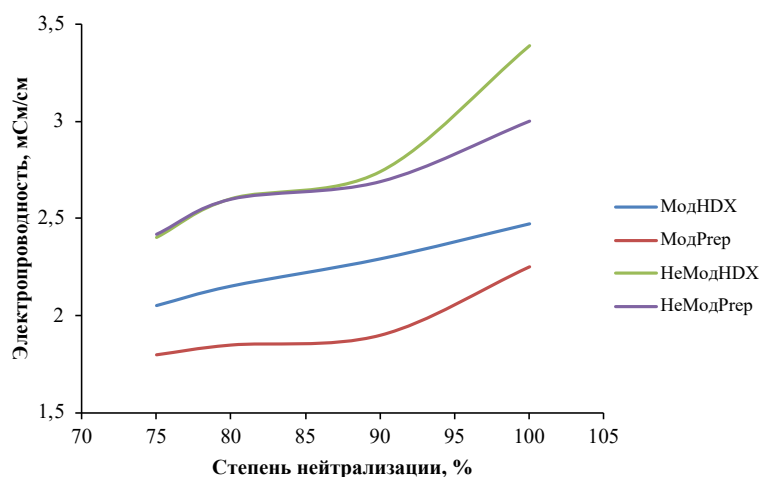


Рисунок 39 – Зависимость электропроводности исследуемых эмульсий от степени нейтрализации

Следует отметить, что для системы МодPrep наблюдается снижение ζ -потенциала в серии измерений, что указывает на её пониженную стабильность (Таблица 20).

Таблица 20 – Свойства полученных эмульсий

Эмульсия	ζ -потенциал	Размер частиц	Степень полидисперсности
МодHDX 90%%	34,6	145	26
МодPrep 90%	25,5	143,13	26
МодPrep 100%	24,3	58,6	23,5
HeМодHDX 100%	23,7	107	24,5
HeМодPrep 80%	15,1	44,5	18,5

Дальнейшие исследования проведены с наиболее стабильными эмульсиями, характеризующимися минимальными значениями электропроводности.

Катодное электроосаждение полученных эмульсий проводили при 28 °С. Ключевыми параметрами являлись время осаждения и напряжение.

Далее проведено катодное электроосаждение эмульсий на основе модифицированной смолы (Таблица 21).

При увеличении времени осаждения наблюдался отрыв формирующегося слоя и его вынос в объём ванны, что ограничило максимальную продолжительность процесса. Эмульсия сохраняла стабильность при высоком напряжении и не подвергалась коагуляции. Качество полученных покрытий признано удовлетворительным.

Таблица 21 – Условия электроосаждения эмульсии ЭАА модифицированной смолы с HDX-100

Номер	U, В	τ , с	Внешний вид образца	Стабильность эмульсии
1	40	30	Однородное покрытие, незначительные дефекты	Стабильна
2	40	60	Однородное покрытие, без дефектов	Стабильна
3	40	90	Однородное покрытие, незначительные дефекты	Стабильна
4	60	30	Однородное покрытие, незначительные дефекты	Стабильна
5	60	60	Однородное покрытие, незначительные дефекты	Стабильна
6	90	30	Однородное покрытие, без дефектов	Стабильна
7	90	60	Однородное покрытие, незначительные дефекты	Стабильна
8	120	30	Однородное покрытие, без дефектов, присутствует стекание	Стабильна
9	150	30	Однородное покрытие, без дефектов, присутствует стекание	Стабильна
10	180	30	Однородное покрытие, без дефектов, присутствует стекание	Стабильна

На основе эмульсии с преполимером изофорондиизоцианата электроосаждением была получена серия покрытий (Таблица 22).

Таблица 22 – Условия электроосаждения эмульсии ЭАА модифицированной смолы с преполимером изофорондиизоцианата

Номер	U, В	τ , с	Внешний вид образца	Стабильность эмульсии
1	40	30	Неоднородное покрытие, многочисленные дефекты	Стабильна
2	40	60	Неоднородное покрытие, многочисленные дефекты	Стабильна
3	40	90	Неоднородное покрытие, многочисленные дефекты	Стабильна
4	60	30	Неоднородное покрытие, многочисленные дефекты	Стабильна
5	60	60	Неоднородное покрытие, многочисленные дефекты	Стабильна
6	60	90	Неоднородное покрытие, многочисленные дефекты	Стабильна
7	90	20	Неоднородное покрытие, многочисленные дефекты	Стабильна
8	90	30	Неоднородное покрытие, многочисленные дефекты	Стабильна
9	120	20	Неоднородное покрытие, многочисленные дефекты	Стабильна
10	150	20	Неоднородное покрытие, многочисленные дефекты	Стабильна
11	180	20	Неоднородное покрытие, многочисленные дефекты	Стабильна
12	200	20	Неоднородное покрытие, многочисленные дефекты	Стабильна

Данная эмульсия сохраняла стабильность при повышении напряжения, однако увеличение времени осаждения приводило к отрыву материала и ограничивало максимальную длительность процесса. Полученные после отверждения покрытия были неоднородными и содержали множество непрокрашенных участков, что, вероятно, связано с отмеченными выше неоптимальными параметрами эмульсии.

Далее осаждали эмульсии на основе немодифицированной смолы с HDX-100 (Таблица 23)

Таблица 23 – Условия электроосаждения эмульсии ЭАА немодифицированной смолы с HDX-100

Номер	U, В	τ , с	Внешний вид образца
1	40	30	Однородное покрытие, присутствуют дефекты
2	40	60	Однородное покрытие, присутствуют дефекты
3	40	90	Однородное покрытие, присутствуют дефекты
4	60	30	Однородное покрытие, присутствуют дефекты
5	60	60	Однородное покрытие, присутствуют дефекты
6	60	90	Однородное покрытие, присутствуют дефекты
7	90	30	Однородное покрытие, присутствуют дефекты
8	90	60	Однородное покрытие, присутствуют незначительные дефекты, стекание
9	90	90	Однородное покрытие, присутствуют незначительные дефекты, стекание
10	120	30	Однородное покрытие, присутствуют незначительные дефекты, стекание
11	120	60	Однородное покрытие, присутствуют незначительные дефекты, стекание
12	120	90	Однородное покрытие, присутствуют незначительные дефекты, стекание
13	150	30	Однородное покрытие, присутствуют незначительные дефекты, стекание
14	180	60	Однородное покрытие, без дефектов, стекание
15	200	60	Однородное покрытие, без дефектов, стекание

Эмульсия показала стабильность при высоких времени осаждения и напряжении: отрыв материала не наблюдался. При невысоких напряжениях на отверждённых покрытиях присутствуют дефекты, которые исчезают с повышением напряжения за счёт стекания избытка материала (Таблица 24).

Эмульсия сохраняет стабильность при высоких напряжении и времени осаждения: отрыв материала не наблюдается. Однако при 40 В и 90 с происходит стекание, что связано с высокой долей введённого преполимера изоцианата, который благодаря наличию полиэтиленгликоля в своей структуре имеет низкую температуру стеклования.

Таблица 24 – Условия электроосаждения эмульсии ЭАА немодифицированной смолы с преполимером изофорондиизоцианата

Номер	U, В	τ , с	Внешний вид образца	Стабильность эмульсии
1	40	30	Однородное покрытие, присутствуют дефекты	Стабильна
2	40	60	Однородное покрытие, присутствуют дефекты	Стабильна
3	40	90	Однородное покрытие, присутствуют дефекты, стекание	Стабильна
4	60	30	Однородное покрытие, присутствуют незначительные дефекты, стекание	Стабильна
5	60	60	Однородное покрытие, присутствуют незначительные дефекты, стекание	Стабильна
6	60	90	Однородное покрытие, присутствуют незначительные дефекты, стекание	Стабильна
7	90	30	Однородное покрытие, без дефектов, стекание	Стабильна
8	90	60	Однородное покрытие, без дефектов, стекание	Стабильна
9	90	90	Однородное покрытие, без дефектов, стекание	Стабильна
10	120	30	Однородное покрытие, без дефектов, стекание	Стабильна
11	120	60	Однородное покрытие, без дефектов, стекание	Стабильна
12	120	90	Однородное покрытие, без дефектов, стекание	Стабильна
13	150	30	Однородное покрытие, без дефектов, стекание	Стабильна
14	150	60	Однородное покрытие, без дефектов, стекание	Стабильна
15	180	60	Однородное покрытие, без дефектов, стекание	Стабильна
16	200	60	Однородное покрытие, без дефектов, стекание	Стабильна

При изучении зависимости толщины полученных покрытий от напряжения при фиксированном времени осаждения (30 с) наблюдался выход «на плато» (Рисунок 40) для композиций на основе немодифицированной смолы, что связано со стеканием материала (подтверждается видом отверждённых покрытий). Для

модифицированной смолы рост толщины замедляется, но не прекращается, что объясняется более высокой молекулярной массой данной смолы.

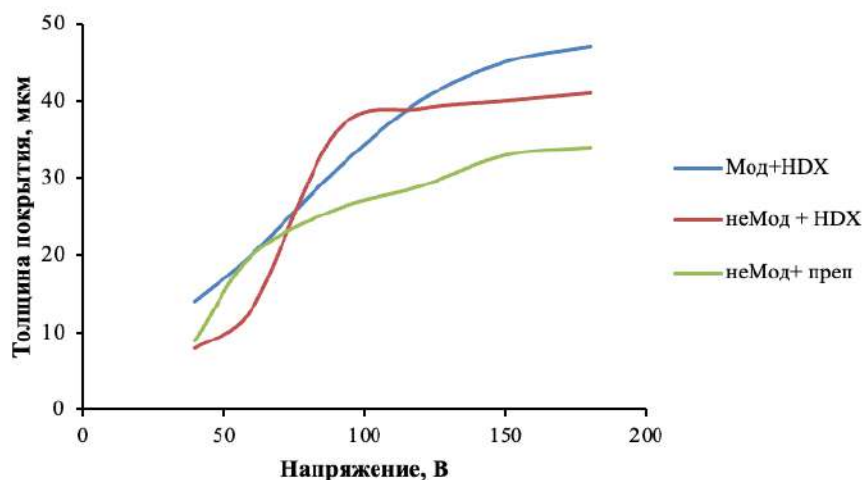


Рисунок 40 – Зависимость толщины полученного покрытия от напряжения

Результаты испытаний показали, что адгезионная способность всех полученных образцов покрытий соответствует нулевой оценке (в соответствии с ГОСТ 31149-2014); прочность при ударных нагрузках составляет 50 см (согласно ГОСТ 4765-2024).

3.9 Влияние функциональных добавок на стабильность эмульсий и свойства покрытий

В качестве коалесцента в композицию вводили продукт Filmer IBT на основе 2,2,4-триметил моноизобутират 1,3-пентандиола, в качестве пеногасителей исследовали Depol CFC-127W (алкилполиоксиэтиленовый эфир в пропиленгликоле) и композицию SERDAS DF 7010, основу которой составляет минеральное масло, в качестве эмульгатора исследовали мультифункциональную добавку - gemini-ПАВ Surfynol 104 на основе тетраметилдекандиола, в качестве биоцида исследовали продукт Неомид 122 с действующими веществами 2-метил-4-изотиазолин-3-он и 5-хлоро-2-метил-4-изотиазолин-3-он, в качестве выравнивающей добавки исследовали смачивающую добавку Letch CFC-407W на основе диоктил натрия сульфосукцината [83].

3.9.1 Влияние коалесцента на плёнообразование и свойства покрытий

Коалесцент вводили в количестве от 0,03 до 0,12 % масс. в готовую эмульсию. В первую очередь оценивали внешний вид покрытий, количество дефектов и свойства покрытий (Таблица 25). Толщина покрытий идентична, и разница не превысила 1 мкм.

Таблица 25 – Внешний вид покрытий и оценка дефектов

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
Внешний вид покрытий				

Для анализа полученного результата исследовали краевой угол на металлической поверхности (Рисунок 41).

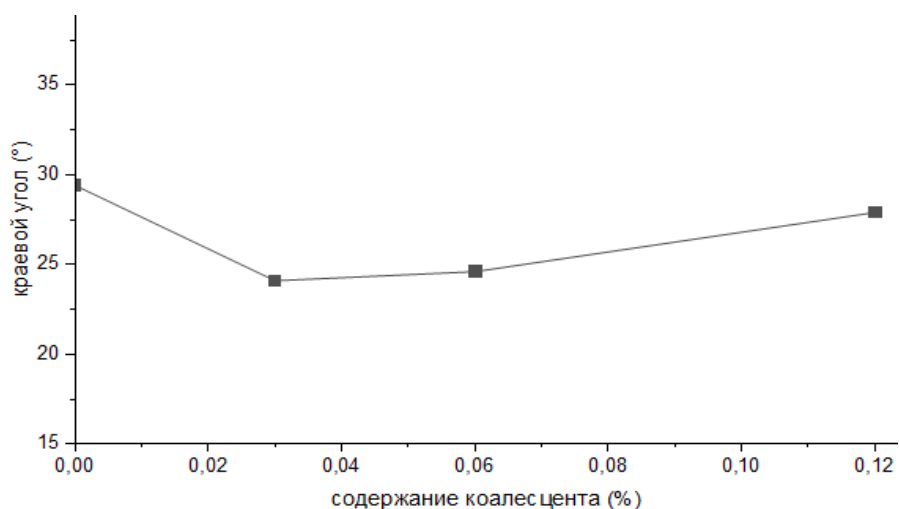


Рисунок 41 – Зависимость краевого угла от содержания коалесцента

Полученные результаты хорошо согласуются с внешним видом образцов покрытий – при повышении содержания коалесцента наблюдается ухудшение смачивания.

3.9.2 Оценка биоцидной активности консерванта в водных эмульсиях

Эффективность биоцида для исследуемых образцов оценивали по площади поражения среды с питательной основой (Таблица 26).

Таблица 26 – Внешний вид зараженных проб

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

В пробе, приготовленной без биоцида, очаги поражения появились уже в первые сутки испытаний, в то время как при концентрации от 0,25 до 0,6 % масс. очаги поражения отсутствовали более 240 ч (Рисунок 42).



Рисунок 42 – Покрытие из системы с консервантом 0,25% масс.

Поскольку на данном покрытии (Рисунок 42) не обнаружено видимых дефектов или их количество не увеличилось в сравнении с образцом без добавки, а исходя из опыта оценки действия Неомида 122 по площади поражения микроорганизмами выявлено, что эффективной является минимальная концентрация добавки, то принимаем количество консерванта 0,25 % как подходящее для данной системы.

3.9.3 Влияние пеногасителя на плёнообразование и свойства покрытий

Было проведено исследование зависимости высоты пенного столба от времени взбалтывания (Рисунки 43, 44).

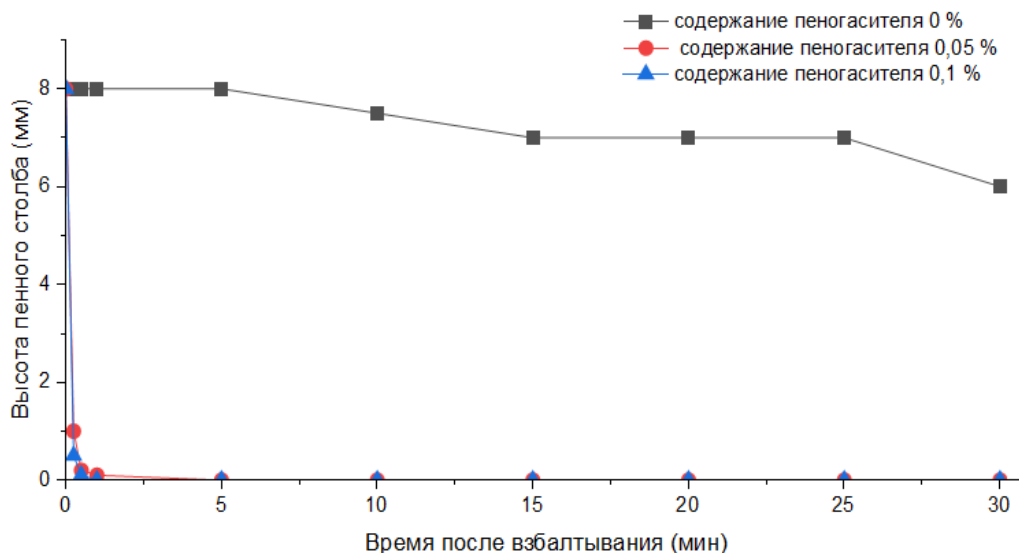


Рисунок 43 – Эффективность пеногашения с использованием добавки на основе минерального масла

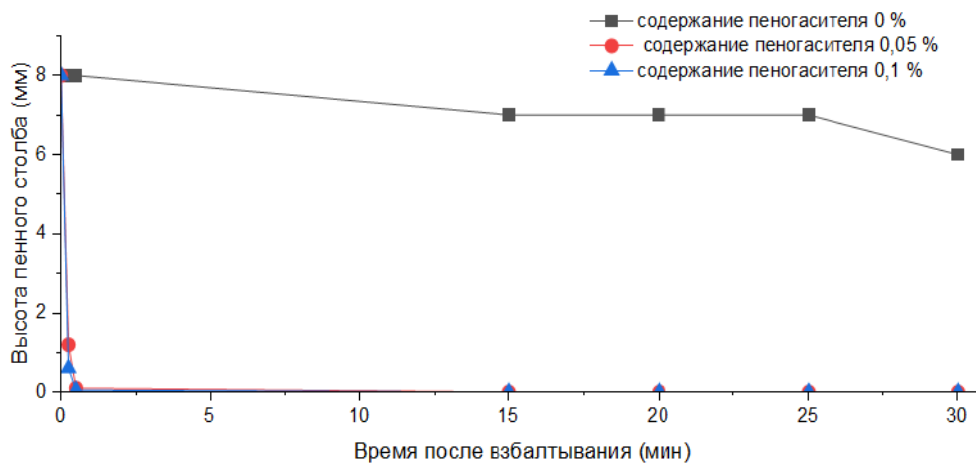


Рисунок 44 – Эффективность пеногашения с использованием добавки на основе алкилэфир полиоксиэтилена

Согласно представленным результатам, оба испытанных вещества являются эффективными по критерию высоты пенного слоя. Причём эффект проявляется уже при добавлении их в минимальных дозировках и остается устойчивым в течение длительного времени.

Не смотря на эффективное подавление пенообразования, внешний вид электроосажденных покрытий неудовлетворительный, имеются участки без покрытия (Таблица 27).

Таблица 27 – 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
Внешний вид покрытий				

3.9.4 Влияние выравнивающей добавки на плёнообразование и свойства покрытий

Для исследования эффективности выравнивающей добавки определяли шероховатость поверхности покрытий (Таблица 28).

Таблица 28 – 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

Повышение содержания добавки, обеспечивающей выравнивание, сопровождается тенденцией к снижению шероховатости (и, как следствие, к более гладкой поверхности), что фиксируется значениями параметров R_a и R_z .

Таблица 29 – 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
Внешний вид покрытий				

Для исследования влияния эмульгатора на стабильность эмульсии проводили исследование размеров агломератов и значение дзета потенциала (Рисунок 45).

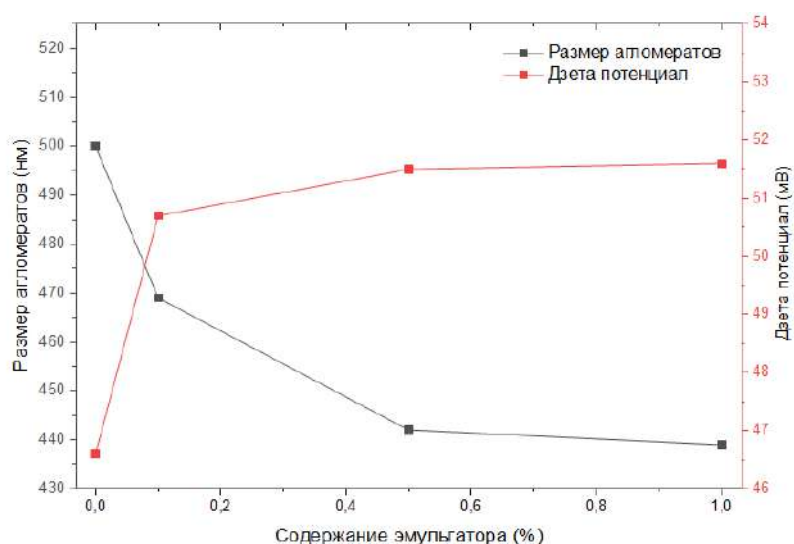


Рисунок 45 – Зависимость показателей стабильности эмульсии от количества эмульгатора

Поскольку добавка мультифункциональная провели также оценку пеногасящей способности по высоте пенного столба (Рисунок 46).

Как видно из приведенных зависимостей, данная добавка может подавлять образующуюся пену при механическом воздействии на эмульсию, хотя ее эффективность значительно меньше, в сравнении с пеногасителями на основе минерального масла и алкилэфир полиоксиэтилена.

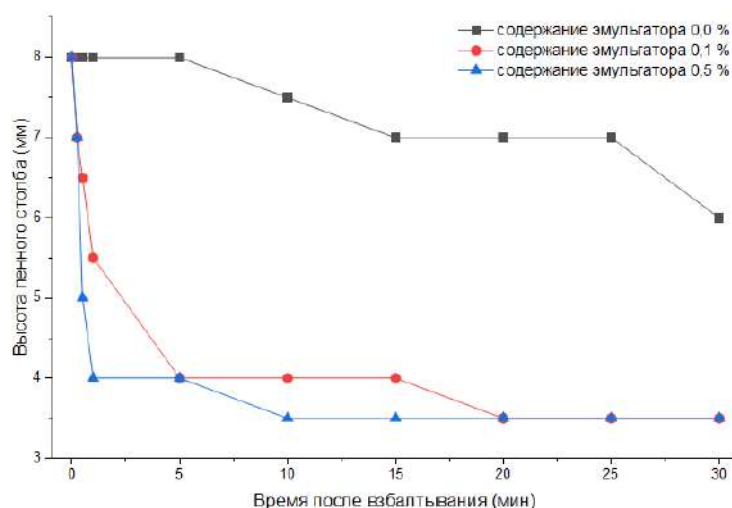


Рисунок 46 – Зависимость высоты пенного столба от времени после взбалтывания для эмульсии без добавки и с содержанием эмульгатора 0,1 % масс. и 0,5 % масс.

При использовании эмульгатора также снижается количество дефектов в покрытии. Оптимальной концентрацией по результатам исследования стабильности является концентрация 0,5 % масс. (Таблица 30).

Таблица 30 – Дефекты на покрытии, полученном при электроосаждении эмульсий с добавкой эмульгатора

Оценка внешнего вида по ГОСТ 9.407	Содержание эмульгатора в эмульсии, % масс.		
	0,1	0,5	1,0
Количество дефектов, балл	1	0	0
Размер дефектов, балл	1	0	0
Внешний вид покрытий			

3.9.5 Свойства покрытий, полученных при электроосаждении эмульсий с добавкой эмульгатора, коалесцента и биоцида

Поскольку и эмульгатор, и выравнивающая добавка являются смачивающими агентами, их совместимость необходимо проверять в отдельном эксперименте. Для оценки свойств покрытий в эмульсии пленкообразующего вводили функциональные добавки в выбранных концентрациях (Таблица 31).

Оказалось, что при введении добавок в эмульсию сохраняются адгезия к стальной подложке и высокая прочность пленки при ударе. Это говорит о возможности применения данных добавок в подобных системах.

Таблица 31 – Свойства покрытий, полученных при электроосаждении эмульсий с добавкой эмульгатора, коалесцента и биоцида

Наименование показателя	Свойства покрытий на основе эмульсий	
	без функциональных добавок	С применением функциональных добавок
Толщина, мкм	18	21
Адгезия методом решетчатого надреза, балл ГОСТ 31149-2014	0	0
Прочность при ударе, см ГОСТ 4765-73	100	100
Количество дефектов, балл ГОСТ 9.407	3	0
Размер дефектов, балл ГОСТ 9.407	3	0

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам диссертационной работы можно сделать следующие выводы:

1. Были синтезированы два акриловых сополимера, содержащих как гидроксильные, так и третичные аминогруппы. В дальнейшем эти сополимеры вводили в реакцию с карбоновыми кислотами для получения стабильных водных эмульсий, способных формировать покрытия методом катодного электроосаждения. Установлено, что стабильная эмульсия может быть получена на основе сополимера с меньшим содержанием азота в структуре. Высокая концентрация азота в структуре сополимера приводит к образованию геля при взаимодействии с карбоновыми кислотами в водной среде. Данные покрытия показали свои хорошие физико-механические и антикоррозионные свойства. Показана возможность нанесения синтезированных акриловых полимеров методом катодного электроосаждения.

2. Синтезированы модифицированный эпоксиаминный аддукт и блокированный изоцианат. Структура блокированного изоцианата подтверждена методом ЯМР-спектроскопии, что свидетельствует о присоединении бутанола и ДМЭА и завершении процесса блокировки. На основе полученных олигомеров приготовлены эмульсии с использованием различных нейтрализующих агентов. Установлено, что более устойчивые системы образуются при предварительном смешении растворов плёнкообразующего и отвердителя с последующей нейтрализацией. Выявлено значительное влияние природы нейтрализующего агента на стабильность композиций. Наименьшей устойчивостью (по значению электрокинетического потенциала) обладают эмульсии, нейтрализованные сульфаминовой кислотой. Определены основные параметры эмульсий – pH и электропроводность. Для эмульсий с сульфаминовой кислотой характерны наименьшие значения pH и завышенная электропроводность, что ожидаемо негативно сказалось на процессе нанесения покрытий. Наименьшие значения электропроводности зафиксированы для эмульсий, нейтрализованных молочной кислотой. Для эмульсий с молочной кислотой в качестве нейтрализующего агента проведено исследование параметров нанесения покрытий и оценка их

стабильности в процессе электроосаждения. В интервале напряжений от 40 до 120 В стабильность эмульсии не нарушается: не наблюдается изменения цвета, коагуляции или других негативных явлений. Определены параметры, позволяющие получать сплошные бездефектные покрытия толщиной 25 мкм. Полученное покрытие характеризуется высокой прочностью и адгезией.

3. Синтезированы блокированные изоцианаты на основе преполимера изофорондиизоцианата и коммерческого тримера гексаметилендиизоцианата (HDX-100). Полнота блокировки подтверждена методом ЯМР-спектроскопии. Определены оптимальные параметры электроосаждения эмульсий на основе блокированных полиизоцианатов и эпоксиаминных аддуктов. Проанализировано влияние отдельных компонентов на свойства конечных эмульсий. Показано, что использование преполимера изофорондиизоцианата позволяет получать эмульсии с меньшим размером частиц и более низкой электропроводностью. Тример гексаметилендиизоцианата благодаря повышенному содержанию аминных групп способствует стабилизации модифицированной смолы. Исследованы параметры электроосаждения эмульсий в широком диапазоне напряжений и времени нанесения. С увеличением напряжения толщина покрытий на основе немодифицированных смол сначала возрастает, затем выходит на плато вследствие стекания материала. Для покрытий на основе модифицированной смолы, несмотря на наличие стекания, выхода на плато не наблюдается, так как более высокая молекулярная масса замедляет этот процесс.

4. Исследовано влияние функциональных добавок на свойства покрытий на основе эмульсий эпоксидных олигомеров и блокированных полиизоцианатов. Установлено, что коалесцент Filmer IBT незначительно влияет на смачивание стальной поверхности; оптимальная дозировка – 0,06 %. Консервант Неомид 122 эффективно подавляет развитие микроорганизмов и совместим с материалом (оптимальная концентрация 0,25 %). Сравнительное исследование двух пеногасителей (SERDAS DF 7010 и Depol CFC 127-W) показало их высокую пеногасящую способность, однако введение в эмульсию приводило к дестабилизации системы и дефектам покрытий. Подобрана концентрация

выравнивающей добавки (0,2 %), обеспечивающая бездефектные покрытия с минимальной шероховатостью. Эмульгатор SURFYNOL 104 повышает дзета-потенциал, уменьшает размер частиц и проявляет умеренные пеногасящие свойства; оптимальная дозировка – 0,5 %. Выбранные добавки совместимы с лакокрасочной системой, улучшают стабильность эмульсии, внешний вид покрытий и обеспечивают биозащиту. Физико-механические характеристики при этом сохраняются.

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 СОКРАЩЕНИЙ

- КЭО – Катодное электроосаждение;
ЛКМ – Лакокрасочные материалы;
ЛКП – Лакокрасочное покрытие;
ЭП – Электропроводящие покрытие;
ГМА – Глицидилметакрилат;
БМА – Бутилметакрилат;
АИБН – Азобисизобутиронитрил;
ДЭА – Диэтаноламин;
ДМЭА – Диметилэтаноламин;
ПАВ – Поверхностно-активные вещества;
ЯМР – ядерный магнитный резонанс;
ГПХ – гельпроникающая хроматография;
ИК – Инфракрасная спектроскопия;
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;
ЭЧ – Эпоксидное число;
ЭАА – Эпоксиаминный аддукт.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Боровик Д. А. Эволюция и будущее технологий автомобильной покраски // Молодой ученый. – 2020. – №. 32. – С. 18-22.
2. Гоц В. Л. Методы окраски промышленных изделий / В. Л. Гоц, В. Н. Ратников, П. Г. Гисин. – М. : Химия, 1975. – 230 с.
3. Квасников М. Ю. Окраска методом электроосаждения на рубеже веков. Часть I / М. Ю. Квасников, И. А. Крылова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2001. – № 4. – С. 10-15.
4. Яковлев А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий / А. Д. Яковлев. – СПб. : Химиздат, 2017. – 446 с.
5. Moradi M. Synthesis and Assessment of Novel Anticorrosive Polyurethane Coatings Containing an Amine-Functionalized Nanoclay Additive Prepared by the Cathodic Electrophoretic Deposition Method / M. Moradi, H. Yeganeh, S. Pazokifard // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6, No. 33. – P. 28089-28102.
6. Krylova I. Painting by electrodeposition on the eve of the 21st century / I. Krylova // Progress in Organic Coatings. – 2001. – Vol. 42, No. 3-4. – P. 119-131.
7. Usmani A. M. Electrodeposition of Polymers and Coatings / A. M. Usmani // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 1980. – Vol. 15, No. 2. – P. 115-135.
8. Shapagina N. A. Application of Electrophoretic Deposition as an Advanced Technique of Inhibited Polymer Films Formation on Metals from Environmentally Safe Aqueous Solutions of Inhibited Formulations / N. A. Shapagina, V. V. Dushik // Materials. – 2023. – Vol. 16, No. 1. – Art. 19. – DOI: 10.3390/ma16010019.
9. Sen S. Recent advances in cathodic electrodeposition coatings with special reference to resin materials: A comprehensive review / S. Sen, A. Chatterjee, D. Ramakanth, S. Singh, P. K. Maji // Progress in Organic Coatings. – 2024. – Vol. 190. – Art. 108387. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2024.108387.
10. Jiao C. Advances in waterborne acrylic resins: synthesis principle, modification strategies, and their applications / C. Jiao, L. Sun, Q. Shao, J. Song, Q. Hu, N. Naik, Z. Guo // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6, No. 4. – P. 2443-2449.

11. Крылова И. А. Электроосаждение как метод получения лакокрасочных покрытий / И. А. Крылова, Л. Б. Котлярский, Т. Г. Стуль. – М. : Химия, 1974. – 136 с.
12. He X. Synthesis and characterization of cathodic electrodeposition coatings based on octadecyl-modified cationic waterborne polyurethanes / X. He, Y. Zhang, J. He, F. Liu // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2020. – Vol. 17. – P. 1255-1268. – DOI: 10.1007/s11998-020-00344-1.
13. Лвин К. К. Кадмий-полимерные лакокрасочные покрытия на основе эпоксиаминных полиэлектролитов, получаемые методом катодного электроосаждения : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.06 / Лвин К. К. – М., 2020. – 148 с.
14. Ranjbar Z. Characteristics and deposition behavior of epoxy-amine adducts in cathodic electrodeposition as a function of the degree of neutralization / Z. Ranjbar, S. Moradian // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2003. – Vol. 219, No. 1-3. – P. 147-159. – DOI: 10.1016/S0927-7757(03)00028-1.
15. Оносова Л. А. Исследование конформационных превращений макромолекул водоразбавляемых азотсодержащих олигомеров / Л. А. Оносова, А. А. Калинин, Г. М. Цейтлин // *Химическая промышленность сегодня*. – 2012. – № 6. – С. 32-35.
16. ГОСТ Р 9.413-2007. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. – Введ. 2009-01-01. – М. : Стандартинформ, 2009. – 32 с. – (с изм. и допол. от 01.06.2021).
17. Гродский А. С. Коллоидная химия полимеров. Лабораторный практикум: учеб. пособие / А. С. Гродский, И. А. Белова. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. – 140 с.
18. Miskovic-Stankovic V. The Mechanism of Cathodic Electrodeposition of Epoxy Coatings and the Corrosion Behaviour of the Electrodeposited Coatings / V. Miskovic-Stankovic // *Journal of the Serbian Chemical Society*. – 2002. – Vol. 67, No. 5. – P. 305-324. – DOI: 10.2298/JSC0205305M.

19. Verma C. Epoxy resins as anticorrosive polymeric materials: A review / C. Verma, L. O. Olasunkanmi, E. D. Akpan, M. A. Quraishi, O. Dagdag, M. El Gouri, E.-S. M. Sherif, E. E. Ebenso // *Reactive and Functional Polymers*. – 2020. – Vol. 156. – Art. 104741. – DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104741.
20. Chen J. Effects of Different Molecular Chain Lengths and Side Groups on Structure and Property of UV-Curable Waterborne Cathodic Electrophoretic Deposition Coatings / J. Chen, K. Peng, Z. Deng, C. Tang, T. Yuan, F. Wang, J. Hu, W. Tu // *Progress in Organic Coatings*. – 2019. – Vol. 129. – P. 10-20. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.12.026.
21. Оносова Л. А. Исследование влияния степени нейтрализации эпоксиаминного полиэлектролита на свойства его водных растворов / Л. А. Оносова, А. А. Калинин, Г. М. Цейтлин // *Химическая промышленность сегодня*. – 2011. – № 10. – С. 39-42.
22. San José García G. The influence of reduced pressures on the film formation of cathodic electrodeposition paints / G. San José García, H. Fobbe // *Progress in Organic Coatings*. – 2017. – Vol. 104. – P. 110-117. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.12.015.
23. Padash F. Characterization of initial film formation during cathodic electrodeposition of coatings / F. Padash, B. Dorff, W. Liu, K. Ellwood, B. Okerberg, S. R. Zawacky, J. N. Harb // *Progress in Organic Coatings*. – 2019. – Vol. 133. – P. 395-405. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.04.06.
24. Квасников М. Ю. Новая технология получения электрофоретического покрытия на деталях вертолета, эксплуатирующийся в условиях фреттинг-коррозии / М. Ю. Квасников, В. А. Замшин, В. Л. Кудло и др. // *Авиационные материалы и технологии*. – 2019. – Т. 4. – С. 49-56. – DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-49-55.
25. Almeida E. Cataphoretic and autophoretic automotive primers: A comparative study / E. Almeida, I. Alves, C. Brites, L. Fedrizzi // *Progress in Organic Coatings*. – 2003. – Vol. 46, No. 1. – P. 8-20. – DOI: 10.1016/S0300-9440(02)00144-3.
26. Крылова И. А. Окраска электроосаждением / И. А. Крылова, Н. Д. Коган. – М. : Химия, 1982. – 248 с.

27. Усманов Х. А. угли. Выбор подходящего связующего для пленкообразующей части грунтовки катодного электроосаждения / Х. А. угли Усманов // ТЕСНика. – 2020. – № 1. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/vybor-podhodyaschego-svyazuyuschego-dlya-plenkoobrazuyuschey-chasti-gruntovki-katodnogo-elektroosazhdeniya> (дата обращения: 01.06.2025).

28. Квасников М. Ю. Новые лакокрасочные композиции для электроосаждения / М. Ю. Квасников, А. В. Камедчиков, И. Ф. Уткина и др. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2010. – № 8. – С. 39-43.

29. Wang T. Preparation and surface characteristics of low-temperature curing fluorinated cathodic electrodeposition coating / T. Wang, S. Qi, B. Ren, Z. Tong // Progress in Organic Coatings. – 2007. – Vol. 60, No. 2. – P. 132-139. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2007.07.009.

30. Пожарицкая А. В. Катодное электроосаждение эпоксиаминного полимерного электролита на различных подложках / А. В. Пожарицкая, А. А. Силаева, Н. В. Курова, М. Ю. Квасников // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30, № 10 (179). – С. 76-78.

31. Li T. X. Study of epoxy acrylic cathodic electrodeposition coatings and investigation on the electrophoretic coating process / T. X. Li, F. Chen // Applied Mechanics and Materials. – 2015. – Vol. 697. – P. 76-79.

32. Patel C. J. Novel isocyanate-free self-curable cathodically depositable epoxy coatings: Influence of epoxy groups on coating properties / C. J. Patel, A. Dighe // Progress in Organic Coatings. – 2007. – Vol. 60, No. 3. – P. 219-223.

33. Чурилов Ю. В. Синтез водорастворимых эпоксиаминных олигомеров и получение покрытий на их основе методом катодного электроосаждения / Ю. В. Чурилов, А. М. Должанская, А. А. Силаева [и др.] // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2021. – Т. 14, № 3. – С. 360-370.

34. Rolph M. S. Blocked isocyanates: from analytical and experimental considerations to non-polyurethane applications / M. S. Rolph, A. L. J. Markowska, C. N. Warriner, R. K. O'Reilly // Polymer Chemistry. – 2016. – Vol. 7, Iss. 48. – P. 7351-7364. – DOI: 10.1039/c6py01776b.

35. Ionescu M. Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes / M. Ionescu. – Shawbury : Rapra Technology Limited, 2005. – 586 p.
36. Wicks D. A. Blocked isocyanates III: Part B: Uses and applications of blocked isocyanates / D. A. Wicks, Z. W. Wicks Jr // Progress in Organic Coatings. – 2001. – Vol. 41, No. 1-3. – P. 1-83. – DOI: 10.1016/S0300-9440(00)00164-8.
37. Chen J. Effects of Different Molecular Chain Lengths and Side Groups on Structure and Property of UV-Curable Waterborne Cathodic Electrophoretic Deposition Coatings / J. Chen, K. Peng, Z. Deng, C. Tang, T. Yuan, F. Wang, J. Hu, W. Tu // Progress in Organic Coatings. – 2019. – Vol. 129. – P. 10-20. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.12.026.
38. Оносова Л. А. Исследование влияния степени нейтрализации эпоксиаминного полиэлектролита на свойства его водных растворов / Л. А. Оносова, А. А. Калинин, Г. М. Цейтлин // Химическая промышленность сегодня. – 2011. – № 10. – С. 39-42.
39. Сорокин М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ : учебник для вузов / М. Ф. Сорокин, З. А. Кочнова, Л. Г. Шодэ. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1989. – 480 с.
40. Jiao C. Advances in Waterborne Acrylic Resins: Synthesis Principle, Modifications Strategies, and Their Applications / C. Jiao, L. Sun, Q. Shao, J. Song, Q. Hu, N. Naik, Z. Guo // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6, No. 4. – P. 2443-2449. – DOI: 10.1021/acsomega.0c05593.
41. Prajapati S. C. Preparation and characterisation of acrylic resin for electro-deposited mono-coat coatings / S. C. Prajapati, P. K. Kamani // Indian Chemical Engineer. – 2020. – Vol. 63, No. 4. – P. 349-362. – DOI: 10.1080/00194506.2020.1748122.
42. Кабачий Ю. А. Синтез и изучение закономерностей самоорганизации органо-неорганических наноструктур на основе катионных поли(мет)акрилатов и монослоев дисульфида молибдена / Ю. А. Кабачий, Е. А. Литманович, В. А. Петрова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2013. – Т. 55, № 2. – С. 243-243.

43. Бекташи Н. Р. Изучение ММР сополимеров малеинового ангидрида с α -олефинами и (мет)акриловой кислотой и применение их в качестве аппретов при получении полимерного композита на основе ПЭНП и минеральных наполнителей / Н. Р. Бекташи, В. Д. Джафаров, С. А. Бекташи // Современные проблемы науки и образования. – 2020. – № 2. – С. 55-60.
44. Ji S. Molecular design and copolymerization to enhance the anti-corrosion performance of waterborne acrylic coatings / S. Ji, H. Gui, G. Guan, M. Zhou, Q. Guo, M. Y. J. Tan // Progress in Organic Coatings. – 2021. – Vol. 153. – Art. 106140. – DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106140.
45. Берлин А. А. Акриловые олигомеры и материалы на их основе / А. А. Берлин, Г. В. Королев, Т. Я. Кефели, Ю. М. Сивергин. – М. : Химия, 1983. – 232 с.
46. Сивцов Е. В. Исследование молекулярно-массовых характеристик полиакриловой кислоты и ее сополимера с бутилакрилатом / Е. В. Сивцов, Е. В. Черникова, А. Б. Шипиловская [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2010. – Т. 83, № 4. – С. 676-679.
47. Калмыков В. В. Полимеры, модифицированные маслами / В. В. Калмыков, В. В. Терещенко, Н. С. Костюкова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т. 7, № 4. – С. 615-617.
48. Береснев В. Н. Термопластичные акрилатные каучуки как основа высокопрочных пленочных клеев и клеевых композиций / В. Н. Береснев, С. А. Корнеева, С. В. Мишунин // Материалы и технологии герметизации. – 2015. – С. 9.
49. Каплан А. Термореактивный материал для покрытий / А. Каплан, А. Райх. – 2005. – 150 с.
50. Курс Ф. В. К. Способ отверждения термореактивных смол / Ф. В. К. Курс, А. Г. Талма. – 2017. – 90 с.
51. Хасанов А. И. Термореактивные акриловые сополимеры для дорожно-разметочных эмалей / А. И. Хасанов. – Казань : КГТУ, 2011. – 120 с.
52. Жданов Н. Н. Влияние глицидилметакрилата и 2-гидроксиэтилметакрилата на свойства акриловой дисперсии и инновационного энергосберегающего покрытия на ее основе / Н. Н. Жданов, Р. М. Гарипов, В. В.

Уваев // Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации. – 2015. – Т. 1. – С. 14-17.

53. Квасников М. Ю. Современное состояние и перспективы развития метода окраски электроосаждением водоразбавляемых ЛКМ / М. Ю. Квасников, В. С. Точилкина, Л. А. Рудковская, И. А. Крылова, С. Е. Павлихин // Промышленная окраска. – 2008. – № 4. – С. 6-11.

54. Хасанов А. И. Влияние состава мономеров на пленкообразующие свойства акриловых сополимеров / А. И. Хасанов, Р. М. Гарипов, В. В. Уваев, Ф. М. Гильмутдинова // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 11. – С. 53-58.

55. Орехов Д. В. Синтез и свойства олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов : дис. ... канд. хим. наук / Д. В. Орехов. – Нижний Новгород, 2016. – 145 с.

56. Бабкин О. Э. Материалы, применяемые при физической реставрации фотопленок / О. Э. Бабкин, В. В. Ильина, К. С. Комиссарова // Инновационные материалы и технологии в дизайне. – 2018. – С. 35-36.

57. Баскаков П. С. К вопросу о выборе полиакрилатов, акриловых и стиролакриловых сополимеров для водно-дисперсионных лакокрасочных материалов / П. С. Баскаков, В. В. Строкова, К. П. Мальцева // Междисциплинарные подходы в материаловедении и технологии. Теория и практика. – 2015. – С. 24-28.

58. Казанцев О. А. Использование водорастворимых полимеров на основе amino(мет)акрилатов для повышения качества бумаги для гофрирования / О. А. Казанцев, С. И. Кузнецов, Е. А. Лепихова [и др.] // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2014. – № 2 (338). – С. 109-115.

59. Vakili Tahami S. H. Aggregation and charging behavior of polydisperse and monodisperse colloidal epoxy-amine adducts / S. H. Vakili Tahami, Z. Ranjbar, S. Bastani // Soft Materials. – 2013. – Vol. 11, No. 3. – P. 334-345.

60. Bakhtiary-Noodeh M. Improvement of the edge protection of an automotive electrocoating in presence of a prepared epoxy-amine microgel / M. Bakhtiary-Noodeh, S. Moradian, Z. Ranjbar // Progress in Organic Coatings. – 2017. – Vol. 103. – P. 111-125.

61. Buszmak J. Clear electrodepositable primers for radiator coatings / J. Buszmak. – 2014. – 120 p.
62. Mao H. An improvement of color electrophoretic paint via ultrafine modified pigment paste / H. Mao, W. Hua, S. Jin, L. Wang // Journal of Adhesion Science and Technology. – 2014. – Vol. 28, No. 2. – P. 186-200.
63. Sharma N. Anticorrosive coating of polymer composites: A review / N. Sharma, S. Sharma // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 44. – P. 4498-4502.
64. Bučko M. The protective properties of epoxy coating electrodeposited on Zn–Mn alloy substrate / M. Bučko, J. Bajat, I. Milošev, V. Mišković-Stanković // Progress in Organic Coatings. – 2015. – Vol. 79. – P. 8-16.
65. Bai Y. Synthesis of poly(N-isopropylacrylamide)-based star-block and dendritic copolymers and their thermal and pH dual-responsive behaviors : дис. ... канд. хим. наук / Y. Bai. – 2013. – 170 с.
66. Gong Z. Synthesis and characterization of cationic acrylic resin used in cathodic electrodeposition coatings / Z. Gong, W. Zhao, L. Chen // Journal of Polymer Research. – 2022. – Vol. 29, No. 7. – Art. 303.
67. Prajapati S. C. Acrylic-based monocoat eco-friendly, anticorrosive coating for cathodic electrodeposition / S. C. Prajapati, P. K. Kamani // Surface Engineering. – 2022. – Vol. 38, No. 6. – P. 618-632.
68. Chen L. Study on Organic Fluorine Modified Cationic Acrylic Resin and its Application in Cathodic Electrodeposition Coatings / L. Chen, Z. Gong, Z. Fu // Journal of Polymer Materials. – 2023. – Vol. 40, No. 1-2. – P. 45-55.
69. Prajapati S. C. Preparation and characterisation of acrylic resin for electrodeposited mono-coat coatings / S. C. Prajapati, P. K. Kamani // Indian Chemical Engineer. – 2021. – Vol. 63, No. 4. – P. 349-362.
70. Chen L. Synthesis and application of cationic fluorinated acrylic resin for use in cathodic electrodeposition coatings / L. Chen, H. Liu, Z. Gong, F. Fu // Pigment & Resin Technology. – 2014. – Vol. 43, No. 5. – P. 251-255.
71. Gong Z. Preparation of Organosilicon Modified Cationic Acrylic Resin and Its Application in Cathodic Electrodeposition Coatings / Z. Gong, W. Zhao, L. Chen, Y.

Li // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2023. – Vol. 59, No. 3. – P. 440-444.

72. Silayeva A. A. Investigation of Joint Cathodic Electrodeposition of Two Metals in the Course of the Formation of Paint-and-Varnish Coatings / A. A. Silayeva, M. Yu. Kvasnikov, A. V. Kamedchikov [et al.] // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2018. – Vol. 91. – P. 337-341.

73. Verma C. Epoxy resins as anticorrosive polymeric materials: A review / C. Verma, L. O. Olasunkanmi, E. D. Akpan [et al.] // Reactive and Functional Polymers. – 2020. – Vol. 156. – Art. 104741.

74. Верхоланцев В. В. Функциональные добавки в технологии лакокрасочных материалов и покрытий / В. В. Верхоланцев. – М. : ЛКМ-пресс, 2008. – 279 с.

75. Хайлен В. Добавки для водорастворимых лакокрасочных материалов / В. Хайлен ; пер. с англ. А. А. Корда. – М. : Пэйн-Медиа, 2011. – 176 с.

76. Елисаветский А. М. Лакокрасочные покрытия. Технология и оборудование / А. М. Елисаветский, В. Н. Ратников, В. Г. Дорошенко. – М. : Химия, 1992. – 416 с.

77. Gong Z. Preparation of Organosilicon Modified Cationic Acrylic Resin and Its Application in Cathodic Electrodeposition Coatings / Z. Gong, W. Zhao, L. Chen, Y. Li // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2023. – Vol. 59, No. 3. – P. 440-444.

78. Wang T. Low-temperature curing of water-dispersible cationic diisocyanates for cathodic electrodeposition coatings / T. Wang, S. Qi, B. Ren, Z. Tong // Journal of Applied Polymer Science. – 2008. – Vol. 107, No. 6. – P. 4036-4042.

79. Sen S. Recent advances in cathodic electrodeposition coatings with special reference to resin materials: A comprehensive review / S. Sen, A. Chatterjee, D. Ramakanth, S. Singh, P. K. Maji // Progress in Organic Coatings. – 2024. – Vol. 190. – Art. 108387.

80. Churilov Y. V. Synthesis of water-solved epoxy-amine oligomers and receiving coating based on them by cathodic electrodeposition / Y. V. Churilov, A. M.

Dolzhanskaya, A. A. Silaeva, N. V. Kurova, M. Yu. Kvasnikov // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2021. – Vol. 14, No. 3. – P. 360-370.

81. Ahkar Kaung Myint. Synthesis of novel acrylic film-forming polymers for cataphoretic coatings / Ahkar Kaung Myint, A. A. Ozodoev, D. T. Rodnikov [et al.] // Reactive and Functional Polymers. – 2026. – Vol. 225. – Art. 106776. – DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2026.106776.

82. Акар Каунг Мьинт. Стабильность эмульсий на основе низкомолекулярного эпоксидного олигомера и блокированного изоцианата для получения покрытий методом катодного электроосаждения / Акар Каунг Мьинт, Н. В. Курова, Д. Т. Родников, А. А. Силаева, Е. А. Карпова, М. А. Солдатов // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2026. – Т. 62, № 1. – С. 113-122.

83. Акар Каунг Мьинт. Функциональные добавки в эмульсии для катафореза на основе низкомолекулярного эпоксиаминного аддукта и блокированного полиизоцианата / Акар Каунг Мьинт, Н. В. Курова, Д. Т. Родников, А. А. Силаева // Химическая промышленность сегодня. – 2026. – № 2. – С. 23-30.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Проект РАЗОВОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕГЛАМЕНТА
получение эпоксидных покрытий на основе модифицированных
среднемолекулярной смолы и блокированного тримера ГМДИ (HDX-100)

Дата введения:

Срок действия регламента – с момента введения

1. ОБЩАЯ ЧАСТЬ.

Настоящий технологический регламент разработан в соответствии с «Положением о технологических регламентах производства продукции на предприятиях химического комплекса», утверждённым Зам Министра экономики РФ 06 мая 2005 г.

Исходными данными для получения покрытий являются:

- Результаты проведенных испытаний в соответствии с разработанной Программой и методиками исследовательских испытаний экспериментальных образцов;

Регламент предназначен:

- Для выбора и отработки технологических параметров получения методом катодного электроосаждения покрытий на основе модифицированной среднемолекулярной эпоксидной смолы (далее ЭС) и блокированного тримера ГМДИ (далее HDX-100);

- Для получения покрытий на основе модифицированных ЭС и блокированного HDX-100 в рамках опытных и опытно-промышленных работ.

В регламенте изложено:

1. Описание технологической схемы процесса, включающего следующие стадии:

- Получение водных эмульсий (смешанного электролита) на основе модифицированной ЭС и блокированного HDX-100;

- Подготовка поверхности металла перед получением на нём покрытия методом катодного электроосаждения;

- Получение покрытий методом электроосаждения;

- Промывка покрытий после электроосаждения;

- Термоотверждение покрытий.

2. Контроль технологического процесса и определение свойств покрытий.

3. Возможные дефекты покрытий и пути их устранения.

4. Требования к экологической и эксплуатационной безопасности и охрана труда.

Приложение 1 содержит описание:

Оборудования для получения покрытий.

1.1 ИСХОДНОЕ СЫРЬЕ, МАТЕРИАЛЫ

Основными компонентами водных эмульсий для получения покрытий на основе модифицированных ЭС и заблокированного HDX-100 являются:

- Эмульсия связующего лакокрасочного материала для катодного электроосаждения, представляющая собой водную дисперсию эпоксиаминного аддукта модифицированной ЭС и заблокированного HDX-100 с функциональными добавками.

В качестве функциональных добавок применяются:

- Нейтрализатор (регулятор pH):

Молочная кислота (ГОСТ 490-2006)

- Органические добавки:

- Бутилгликоль (х.ч.) (ГОСТ 6-01-646)

- Коалесцент

- Консервант для водной системы

2. Описание химико-технологического процесса

2.1 Получение водных эмульсий на основе эпоксиаминного аддукта модифицированной ЭС и заблокированного HDX-100

Для получения покрытий необходимо приготовить рабочий раствор на основе эпоксиаминного аддукта модифицированной ЭС и заблокированного тримера HDX-100.

В емкость при перемешивании вводят раствор аддукта ЭС и заблокированный HDX-100 в количестве, указанном в таблице 1.

Таблица 1 – Соотношение эмульсий на основе аддукта ЭС и блокированный HDX-100

Компонент	Массовые части
Раствор эпоксиаминного аддукта *	24,8
Блокированный тример ГМДИ (HDX-100) *	16,32
Молочная кислота	5,6
Деминерализованная вода	53,3
ИТОГО	100,02

Оборудование: емкость с мешалкой.

* количество может варьироваться в зависимости от данных паспорта на материалы.

Порядок загрузки:

1) К совмещенному раствору эпоксиаминного аддукта и блокированного изоцианата при перемешивании добавляется молочная кислота в дистиллированной воде в полном количестве. Перемешивание продолжается не менее 3 часа.

Эмульсию проверяют на соответствие показателям, приведенным в таблице 2.

Таблица 2 – Показатели эмульсий на основе аддукта ЭС и блокированный HDX-100

Параметр	Значение
Содержание сухого вещества (с.о.),%	10
рН	6,3 – 6,8
Электропроводность, мкСм/см	2470

Рабочая эмульсия готова для заполнения электролитической ячейки.

2.2. Подготовка поверхности металла перед нанесением покрытия методом катодного электроосаждения

В производственных помещениях, предназначенных для подготовки поверхности и хранения изделий, температура окружающей среды должна быть не ниже 15 °С, а относительная влажность воздуха - не более 80 %.

При необходимости подготовку поверхности и хранение обработанных изделий проводят в помещении и на открытом воздухе при температуре окружающей среды не ниже 5 °С.

Температура стальной поверхности, прошедшей подготовку поверхности к окрашиванию, должна быть на 3 °С выше точки росы.

Примечание. Подготовка поверхности крупногабаритных изделий, а также конструкций, окрашиваемых на открытом воздухе или в помещении при температуре окружающей среды ниже 5 °С, проводят по согласованию с заказчиком для кратковременной защиты.

Не допускается попадание на подготовленную поверхность изделия воды, коррозионно-активных жидкостей и их паров.

После подготовки поверхности изделия незамедлительно окрашивают.

При необходимости хранение изделий после подготовки поверхности проводят при условиях, исключающих загрязнение поверхности и коррозию.

Сроки хранения:

- при отсутствии неметаллических неорганических покрытий (фосфатного, хроматного и др.) - не более 16 ч;
- при наличии неметаллических неорганических покрытий – не более 72 ч для изделий, окрашиваемых жидкими лакокрасочными материалами, и не более 16 ч.
- для изделий, окрашиваемых электроосаждаемыми и порошковыми полимерными материалами.

На поверхностях изделий, подлежащих подготовке к окрашиванию, не допускаются заусенцы, острые кромки радиусом менее 2,0 мм, сварочные брызги, наплывы пайки, остатки флюса. Наличие заусенцев, острых кромок, сварочных брызг и наплывов пайки и их расположение на поверхностях не видовых деталей допускается, если это установлено НД (нормативный документ) на изделие.

На поверхности литых изделий не допускаются неметаллические макровключения, пригары, нарушения сплошности металла в виде раковин, трещин, спаев, неровностей в виде приливов, утолщений, ужимин, складок, за исключением указанных в НД на отливки.

Приведена схема подготовки и последующей окраски для изделий со степенью зажиренности поверхностью не более 1 по ГОСТ 2874.

- Обезжиривание распылением

- Промывка водой
- Активация погружением
- Фосфатирование погружением
- Промывка водой
- Пассивация погружением
- Промывка водой в ванне
- Сушка горячим воздухом
- Катодное электроосаждение
- Промывка водой
- Сушка в камере

Подготовка поверхности металла производится в соответствии с ГОСТ 9.402.

Обезжиривание проводят при помощи питьевой воды, растворителей, эмульсионных составов и щелочными водными растворами.

Обезжиривание (питьевой водой), заключается в подаче струи питьевой воды на очищаемую поверхность. Давление воды зависит от удаляемых загрязнений, таких как водорастворимые материалы, рыхлый слой ржавчины и старые лакокрасочные покрытия со слабой адгезией, и должно быть не более 70 МПа. Удаление масла, смазки и т.п. проводят водой температурой не ниже 70°C. Если в процессе обезжиривания используются поверхностно-активные вещества, необходима последующая промывка поверхности чистой питьевой водой.

Обезжиривание хлорированными растворителями проводят при наличии оборудования, позволяющего регенерировать отработанные растворители.

Обезжиривание щелочными, водными растворами проводят определенной маркой технического моющего средства, выбранного в соответствии с применяемым технологическим процессом и удовлетворяющего требованиям качества обезжиривания, установленного для данного процесса.

Обезжиривание эмульсионными составами применяют, в основном, для обезжиривания металлических поверхностей со второй степенью загрязнения при наличии графитовых смазок, нагаров, шлифовальных и полировальных паст.

Кузова а/м имеют длительный срок службы, поэтому, чем лучше мы очистим поверхность, тем больше времени прослужит изделие. Следовательно, также необходим процесс фосфатирования. При подготовке к окрашиванию на металлической поверхности могут быть сформированы фосфатные покрытия двух типов: кристаллические (цинкфосфатные) или аморфные (железофосфатные).

Так как окрашивать кузов мы будем методами электроосаждения, то опираясь на ГОСТ 9.402-2004 я выбираю кристаллическое фосфатирование с трикатионным типом состава.

На заключительной стадии после операций фосфатирования и обезжиривания с целью повешения повышения коррозионной стойкости проводят пассивацию.

После каждой технологической стадии химической подготовки поверхности проводят промывку питьевой водой (ГОСТ 2874-73). Промывку осуществляют методами окунаия или распыления холодной, теплой или горячей водой. Для обеспечения требуемой чистоты поверхности вода, выносимая изделием из последней ванны промывки должна иметь рН в пределах 6-8 и содержать не более 100 мг/л всех солей. Число ступеней промывки определяется технологическим процессом. Увеличение числа ступеней промывки улучшает качество подготавливаемой поверхности.

2.3. Нанесение покрытий методом катодного электроосаждения и контроль технологического процесса.

Процесс электроосаждения заключается в осаждении компонентов композиции на поверхности токопроводящей металлической пластины при воздействии постоянного электрического тока.

Нанесение покрытия осуществляется при погружении изделия в электролитическую ванну, заполненную рабочей композицией при последующем подключении электрического тока. Изделие, на которое требуется нанести покрытие, является катодом. Противоположный электрод (анод) выполняется из нержавеющей стали.

2.3.1. Технические требования к оборудованию для получения эпоксидных покрытий

Оборудование для получения эпоксидных покрытий конструктивно состоит из следующих узлов:

1. Блок управления.
2. Выпрямитель (диодный мост).
3. Трансформатор.
4. Комплект электролитических ячеек разного объема.
5. Узел подвески
6. Перемешивающее устройство.
7. Термостат
8. Контрольно-измерительные приборы.

2.3.2. Технологические параметры процесса катодного электроосаждения

В электролитическую ячейку заливается приготовленная композиция с параметрами, указанными в разделе 2.

Процесс проводится в режиме постоянного напряжения

Покрyтия получают при следующих технологических параметрах электроосаждения, указанных в Таблице 3.

Таблица 3 – Технологические параметры электроосаждения

Параметр	Значение	Максимальные отклонения
Концентрация (с.о.),%	10	$\pm 1,5$
pH	6,5	$\pm 0,1$
Электропроводность мкСим/см	2300	± 50
Температура °C	30-32	± 1
Напряжение* ($U=\text{const}$),В	60	± 10
Продолжительность, с	30	± 20
Обороты мешалки, об./мин	400	± 100

Качество получаемых покрытий зависит от параметров их электроосаждения. Необходимо точно соблюдать указанные технологические параметры и максимальные диапазоны отклонения:

При указанных технологических параметрах должны образовываться сплошные равномерные однородные покрытия толщиной 15-25 мкм.

2.3.3. Контроль технологических параметров электроосаждения

Контроль технологических параметров электроосаждения указан в таблице 4.

Таблица 4 – Контроль технологических параметров электроосаждения

Параметр	Частота контроля (количество в смену)	Прибор или способ определения	Способ регулирования
Концентрация	1-2	Гравиметрически ГОСТ 17537-72	Добавлением Рабочей эмульсий
рН	1-2	рН-метр	Компенсацией
Удельная электропровод- ность	1-2	Кондуктометр	Компенсацией
Температура	2-3	Датчик	Охлаждением, нагреванием
Напряжение	2-3	Вольтметр	Регулирование
Толщина	2-3	Толщиномер	Изменением напряжения

При неполном покрытии изделия покрытием необходимо проверить рассеивающую способность смешанного электролита согласно ГОСТ Р 9.413. Изменение рассеивающей способности можно регулировать увеличением напряжения.

2.4. Промывка покрытий после электроосаждения.

После нанесения покрытия на поверхности за счёт сопутствующего окунаия удерживается плёнка жидкости, имеющей состав композиции для осаждения, содержащегося в электролитической ячейке. Для получения хорошего качества покрытия этот слой сразу же после электроосаждения необходимо смыть водой.

Максимальное время нахождения деталей на воздухе до начала промывки должно быть не более 180 секунд.

2.4.1. Технологически параметры промывки после электроосаждения

Технологические параметры промывки после электроосаждения указаны в таблице 5.

Таблица 5 – Технологические параметры промывки после электроосаждения

№	Параметр	Значение	Максимальные отклонения
1	Время промывки водой, с	30	± 10
2	Электропроводность промывочных вод после промывки, мкСм/см	50	± 10

2.5 Термоотверждение покрытий

Нерастворимая в воде плёнка покрытия почти не содержит влаги, однако она гидрофильна, мягка и непригодна к эксплуатации, так как содержит олигомерный плёнкообразователь, не вступивший в реакцию поликонденсации. Для осуществления процессов полимеризации и поликонденсации плёнкообразующего производится термообработка покрытий.

2.5.1. Технологические параметры термоотверждения покрытия

Пластика помещается в печь для сушки. Технологические параметры термоотверждения покрытия указаны в таблице 6.

Таблица 6 – Технологические параметры термоотверждения

№	Параметр	Значение	Максимальные отклонения
1	Температура термоотверждения, °C	200	± 5
2	Время термоотверждения, мин	20	± 2

3 Определение и контроль свойств покрытий

Свойства покрытий, обязательные для контроля определяются эксплуатацией изделия и последующими технологическими операциями. В таблице 7 приведены значения показателей, рекомендуемых для проверки данным регламентом.

Таблица 7 – Свойства покрытий

Показатель	Значение	НД
Внешний вид	Ровные, гладкие	ГОСТ 9.408
Толщина, мкм	15-25	ГОСТ 31993, ISO 2808:2007
Прочность при ударе, см не менее	50	ГОСТ 4765, ISO 6272
Прочности при изгибе, мм не более	1	ГОСТ 6806-73
Адгезия, балл Не более	0	ГОСТ 31149 - 2014

4. Возможные дефекты покрытий и пути их устарения

Процессы старения раствора смешанного электролита, загрязнение электролитической ячейки посторонними электролитами и другие явления могут приводить к образованию дефектов на покрытии, связанных с образованием наплывов, шагрени, кратеров, снижением рассеивающей способности или толщины покрытия.

Кратеры – наиболее часто встречающийся дефект покрытия – связан с локализацией пузырьков выделяющихся газов в поверхностной пленке.

Наплывы (переосаждение) обычно наблюдаются при превышении значений электрических параметров и продолжительности процесса сверх оптимальных.

Дефекты покрытия, их причины и основные способы их устранения представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Дефекты покрытия, их причины и основные способы их устранения

Дефект	Причина	Способ устранения
1	2	3
Сорность на покрытии	Недостаточное обезжиривание поверхности	Повторно обезжирить поверхность
	Загрязненность электролита	Проверить фильтрацию электролита
	Загрязненность воздуха	Проконтролировать чистоту воздуха
Наличие на покрытии светлых пятен	Загрязненность воздуха сушильной печи	То же
	Наличие масла (мазута, нефти) в обдуваемом воздухе	То же
Темные пятна (следы «дождевых капель»).	Недостаточная промывка перед электроосаждением.	Проконтролировать расход и чистоту промывной воды.
	Загрязненность промывной воды .	Заменить промывную воду.
Полосатость (непрерывное чередование темных и светлых полос на покрытие)	Высокое значение pH ванны	Откорректировать pH ванны
	Высокая электропроводность воды после электроосаждения	Заменить промывную воду
Темные пятна с наплывами по кромке (следы «дождевых капель»).	Недостаточный обдув воздухом. Низкая температура воздуха при обдувке	Увеличить расход воздуха в зоне обдува. Повысить температуру воздуха
Снижение рассеивающей способности материала	Недостаточное напряжение	Повысить напряжение до предельного.
Переосаждение	Слишком высокое напряжение	Снизить напряжение.
Кратеры на покрытии	Удаление низкомолекулярной фракции или органических растворителей	Ввести в ванну феноксипропанол в соответствующем количестве (по результатам анализа)
	Попадание масла в ванну	Заменить состав ванны
	Старение электролита	Обновить на 1/3 состав

5. Требования к экологической и эксплуатационной безопасности и охрана труда

Оборудование для получения эпоксидных покрытий при условии правильной эксплуатации не является взрыво- и пожароопасным. На участке электроосаждения применяются водоразбавляемые композиции, которые являются взрыво-, пожаробезопасными, из-за того, что концентрация летучих органических веществ, входящих в состав рабочей композиции незначительна и составляет 1-2%. При этом летучие органические вещества не образуют вредных и взрывоопасных смесей в объёме.

Производственные помещения должны быть оборудованы общеобменной приточно-вытяжной вентиляцией, оборудование и рабочие места – местной вытяжной вентиляцией в соответствии с требованиями ГОСТ 12.4.021, СП 60.13330.

Место хранения готовой композиции для электроосаждения, исходных материалов и сырья должно быть изолировано от участка электроосаждения и обеспечено вытяжной вентиляцией.

К условиям, создающим повышенную опасность, относятся: наличие токопроводящих полов, возможность одновременного прикосновения человека к металлическим конструкциям электрооборудования и к имеющим соединение с землёй металлоконструкциям. Одновременно, благодаря тому что композиция для электроосаждения, имеет высокую электропроводность, на оборудовании для получения медьполимерных композиционных покрытий методом катодного электроосаждения отсутствует опасность возникновения разрядов статического электричества.

При обращении с отходами, образующимися при получении покрытий следует руководствоваться требованиями СанПиН 2.1.7.1322.

К работе допускаются лица не моложе 18 лет, имеющие профессиональную подготовку, соответствующую характеру работ, прошедшие медицинский осмотр в соответствии с приказом Минздравсоцразвития РФ № 302н от 12.04.2011 г.,

прошедшие обучение и инструктаж по безопасности труда в соответствии с требованиями ГОСТ 12.0.004

Работники, привлекаемые к работе по получению эпоксидных покрытий методом катодного электроосаждения, должны знать:

- инструкции по проведению технологических операций получения медьполимерных композиционных покрытий методом катодного электроосаждения;
- правила личной гигиены;
- правила оказания первой доврачебной помощи;
- инструкции по охране труда и технике безопасности.

Работники, занятые проведением работы по получению эпоксидных покрытий методом катодного электроосаждения, должны быть обеспечены спецодеждой, средствами индивидуальной защиты в соответствии с «Правилами обеспечения работников спецодеждой и другими средствами индивидуальной защиты».

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

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

«Положение о технологических регламентах производства продукции на предприятиях химического комплекса», утвержденного Министерством экономики РФ 06.05.2000г

ГОСТ Р 51694-2000 (ИСО 2808-97) Методы определения толщины покрытий

ГОСТ Р 53007-2008 (ИСО 6272.1 2002) Методика определения сопротивления при ударе.

ГОСТ 6806-73 Материалы лакокрасочные. Методика определения эластичности покрытий при изгибе.

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

ГОСТ 9.407-84 ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Метод оценки внешнего вида.

ГОСТ 12.0.004-90 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 9.403-80 Покрытия лакокрасочные. Методы испытания на стойкость к статическому воздействию жидкостей.

ИСО 2812-1-1993 Определение стойкости к воздействию жидкостей.

ГОСТ 8832-76 Покрытия лакокрасочные. Получение покрытий для испытаний.

ГОСТ 27890-88 (ISO 2409) Определение адгезии покрытий.

ГОСТ Р 54586-2011 (ИСО 15184 -1998) Определение твердости покрытий.

ГОСТ 20811-75 Испытание покрытия на истирание.

ГОСТ 2874-82 Контроль качества обезжиривания поверхности перед окрашиванием.

ИСО 2808-1991 Определение толщины пленки.

ИСО 2409-1992 Определение адгезии методом решетчатых надрезов.

ИСО 8501-1-1998 Визуальная оценка чистоты поверхности.

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно -гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

ГОСТ 12.4.103-83 ССБТ. Одежда специальная, защитная, средства индивидуальной защиты.

ГОСТ 427-75. Линейки измерительные металлические.

ГОСТ 490-2006 Молочная кислота. Технические условия.

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная, стеклянная. Технически условная.

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллироэлектrolитическая ячейка я.

ГОСТ 6-01-646-84 Бутилглицоль.

ГОСТ 8433-81 Вещества вспомогательные.

ГОСТ 9.301-78 ЕСЗК. Покрyтия металлические. Общие требования.

ДНАОП 77.1-1.06-77 «Основные Правила безопасной работы в химической лаборатории»

ПРИЛОЖЕНИЕ Б



**OFFICE OF THE DEFENCE, MILITARY, NAVAL & AIR ATTACHE
EMBASSY OF THE REPUBLIC OF THE UNION OF MYANMAR**

No.41, B. Nikitskaya Street, Moscow, Russian Federation.

Tel/ Fax: +7 495 695 63 78

Email: daomyanmar@gmail.com

No.001/05-2026

ACT

on the implementation of the results of

Mr. Ahkar Kaung Myint's Scientific Research Dissertation

**"Film-Forming Substances Based on Blocked Isocyanates for Materials Applied by
Cathodic Electrodeposition"**

Office of the Defence, Military, Naval & Air Attache at the Embassy of the Republic of the Union of Myanmar has hereby reviewed the results of **Mr. Ahkar Kaung Myint's** scientific research dissertation on the topic of **"Film-Forming Substances Based on Blocked Isocyanates for Materials Applied by Cathodic Electrodeposition"** and has compiled this act stating that the obtained research results are being used in the corrosion protection and surface preparation of military vehicles and equipment at the Defence Industries of the Myanmar Armed Forces by the following facts:

1. Improving adhesion and corrosion resistance of primer coatings on metal surfaces;
2. Reducing curing temperature and energy consumption compared to conventional systems;
3. Providing an environmentally friendly water-based coating process;
4. Extending the service life of military equipment under subequatorial, monsoon climate conditions.

This act confirms the implementation of the developed methods and their practical significance.

Date : 27.05.2026



Lieutenant Colonel Phyo Aung Kyaw
Assistant Military, Naval and Air Attache
at the Embassy of the Republic
of the Union of Myanmar