

НОВЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

д.т.н М. Ю. Квасников¹, А. В. Камедчиков¹, к.х.н. И. Ф. Уткина², Ю. В. Герасимов², д.х.н., проф. И. А. Крылова³, к.х.н. М. Р. Киселев⁴, В. С. Точилкина⁵,
¹РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва, ²ООО «ИНКОТЕК», г. Сергиев-Посад, ³ЗАО «ОНТК-94», г. Москва, ⁴Институт физической химии РАН РФ, г. Москва, ⁵ОАО «АВТОВАЗ», г. Тольятти

Перспективным направлением для получения полимерных материалов с улучшенными свойствами является полимерно-олигомерная модификация серийно выпускаемых продуктов с созданием композиций, которые находят широкое применение в промышленности [1]. Водные полимерно-олигомерные композиции используются для получения покрытий с улучшенными и специальными свойствами методом электроосаждения. Так были созданы композиции водоразбавляемых лакокрасочных материалов (ЛКМ) на основе карбоксилсодержащих олигомерных алкидных и эпоксиалкидных пленкообразователей для анодного электроосаждения и высокодисперсных термопластов: полистирола, полиэтилена, фторопласта, полиамида, пентапласта [2], а также для катодного электроосаждения на основе эпоксиаминного аддукта, модифицированного эфирами малоновой кислоты, и водной дисперсии политетрафторэтилена 4ДВ [3].

В настоящее время в промышленности применяется новое поколение ЛКМ для электроосаждения, основанных на карбоксилсодержащих акриловых пленкообразователях для анодного электроосаждения и эпоксиполиэфираминовых аддуктах, модифицированных изоцианатами для катодного электроосаждения [4, 5]. Перспективно рассмотреть их композиции с водными дисперсиями фторполимеров, процесс их электроосаждения, структуру и свойства получаемых покрытий.

В качестве объектов исследования были выбраны используемые в промышленности России однокомпонентная водоразбавляемая белая акриловая эмаль АТЛ-korrosion-fest 905 (фирма «FreiLacke») для анодного электроосаждения; двухкомпонентная эмаль черного цвета на основе эпоксиаминного аддукта, модифицированного частично блокированным изоцианатом, для катодного электроосаждения Powercrown 6000 (фирма «PPG»), а также олигомерные пленкообразователи, входящие в состав этих ЛКМ. В качестве модификаторов использовались выпускаемые в России водные дисперсии фторполимеров: водная дисперсия фторопласта 4ДВ, а также латекс фторкаучука СКФ-264 В. Последний способен образовывать химстойкие покрытия. Для сравнения использовали также наноразмерную дисперсию политетрафторэтилена TF 5035 R фирмы «3М», отличающуюся от дисперсии 4ДВ только размером частиц.

Электроосаждение осуществлялось на лабораторной установке, состоящей из футерованной термостатируемой ванны объемом 0,5 л, вспомогательного электрода из нержавеющей стали и выпрямителя тока со степенью пульсации до 5%. Окрашивались предварительно обезжиренные пластинки из стали 08КП площадью

36 см². Выбиралось оптимальное напряжение электроосаждения в режиме $U = \text{const}$. Процесс электроосаждения характеризовали токовыми кривыми изменения плотности тока в зависимости от продолжительности электроосаждения, а также условным выходом по току. Известными методами, принятыми в технологии лакокрасочных покрытий, определяли физико-механические и защитные свойства покрытий [6]. По величине краевого угла смачивания судили о гидрофобности покрытий. Морфологическую структуру покрытий изучали с помощью сканирующего зондового микроскопа Nanoscop 4 фирмы «Вика». Для электроосажденных осадков также были проведены термогравиметрические исследования (ТГА) на анализаторе ТГА Q500, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) на калориметре DSKQ100U, а также термомеханические исследования (ТМА) температурных переходов в отвержденных покрытиях с помощью термомеханического анализатора Q400EM фирмы Intectech Corp.

В табл. 1 представлены коллоидно-химические свойства исследуемых водных дисперсий фторполимеров.

Табл. 1. Коллоидно-химические свойства водных дисперсий фторполимеров

Система	pH	Конц. сух. ост %	ζ -потенциал мВ*	Размер частиц нм
4ДВ	6,5	57,5	-9,15	270
СКФ-264В	6,6	59,5	-19,62	-
TF 5035R «3М»	6,5	52,8	-	90

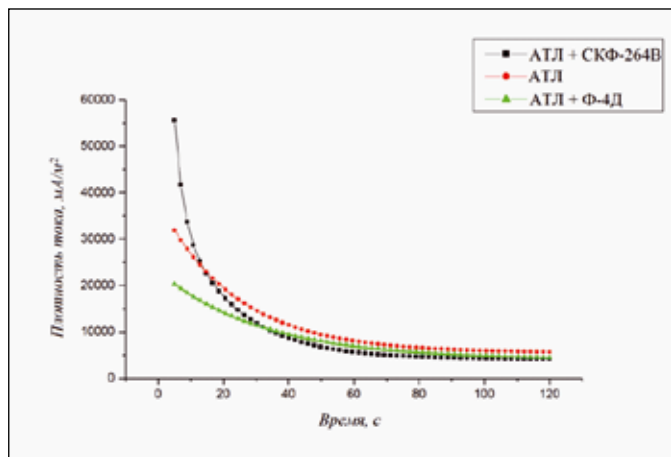


Рис. 1. Кривые плотности тока для чистого и модифицированного анодного материала

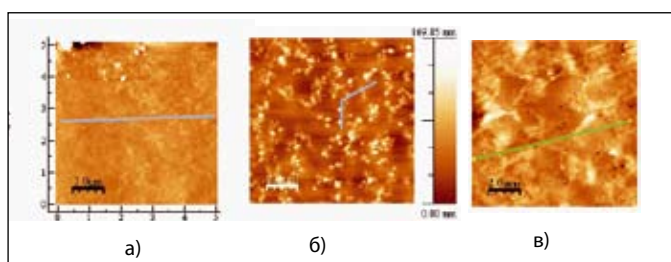


Рис. 2. Микрофотография покрытий на основе анодного связующего: а) не модифицированное покрытие на основе эмали АТЛ-905 («FreiLacke»); б) +2% 4ДВ; в) +2% СКФ-264В

Данные ДСК показали, что при нагревании до 200 °С в исследуемых фторполимерных дисперсиях не происходит никаких химических изменений.

АНОДНОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ

Для исследований были приготовлены рабочие растворы ванны в соответствии с технической документацией на ЛКМ. При перемешивании в них вводили водные дисперсии фторполимеров в количестве 2–3% от объема ванны. Электроосаждение осуществляли в течение 2-х минут при 25 °С и выбрали оптимальное напряжение электроосаждения. Пластинку с электроосажденным материалом промывали водопроводной и дистиллированной водой. Покрытия отверждались в сушильном шкафу при 160°С в течение 20 минут.

В табл. 2 представлены свойства рабочих растворов и оптимальное напряжение электроосаждения.

Все системы при введении модификаторов были устойчивы. Увеличение отрицательного значения ζ-потенциала модифицированных систем по сравнению с зарядом частиц фторполимеров в исходных дисперсиях свидетельствует о дополнительной их стабилизации за счет отрицательных ионов карбоксилсодержащих олигомеров.

На рис. 1 представлено изменение плотности тока в процессе электроосаждения при оптимальном напряжении.

Табл. 2. Свойства рабочих растворов и оптимальное напряжение электроосаждения

Система	Концентрация, %	рН	Электро проводность, мкСм/см	ζ-потенциал, мВ	Оптимальное напряжение, В	Толщина, мкм
Связующее АТЛ-905 («FreiLacke»)	11,75	8,45	1167	-23,1	30	20–22
+2% 4ДВ	13,5	8,3	1155	-31	30	21–24
+2% СКФ-264В	13,6	8,3	1158	-21,8	60	20–21

*ζ- потенциал определяли макрометодом по движущейся границе на приборе Бертона.

Табл. 3. Выход по току для анодных покрытий

Система	Масса покрытия, мг	Количество электричества, Кл	Выход по току, мг/Кл
Связующее АТЛ-905 («FreiLacke»)	45,3	1,89	23,9
+2% 4ДВ	15,3	0,54	28,3
+2% СКФ-264В	65	2,4	27,1

Табл. 4. Физико-механические и защитные свойства покрытий

Система	Толщина, мкм	Краевой угол смачивания, град	Адгезия, балл	Прочность пленки при ударе, см	Твердость (koh-i-pog)	Влагостойкость, часы*	Солеустойкость, часы**
Покрытие на основе эмали АТЛ-905 («FreiLacke»)	20–22	70	1	50	3Н	500	96
+2% 4ДВ	22–24	92	1	50	3Н	720	140
+2% СКФ-264В	20–22	83	1	50	3Н	240	60
+2% 3М	21–23	96	1	50	3Н	860	186

* Влагостойкость определялась в гидростате при 53–57 °С и относительной влажности 94–100%.

** Солеустойкость определяли погружением в 5%-ный раствор хлорида натрия.

Видно, что для систем, содержащих фторполимеры, сопротивление выше (понижение плотности тока).

В табл. 3 представлены данные выхода по току для анодных покрытий, из которых можно видеть, что выход по току для композиций, содержащих добавки фторполимеров, на 10% выше, чем для немодифицированной системы. Это, по-видимому, является следствием вхождения фторполимеров в состав покрытия. Это также подтверждается результатами микроскопических исследований (рис. 2).

На микрофотографиях видно, что фторполимеры, которые видны как белые включения на темном фоне пленкообразователя, образуют в покрытиях отдельную фазу.

Результаты термогравиметрического анализа (ТГА) и исследования на дифференцирующем сканирующем калориметре (ДСК) электроосажденных осадков показали следующее:

- для немодифицированного анодного материала на кривых зависимостей теплового потока от температуры имеются два ярко выраженных пика. Первый в диапазоне 92–108 °С — диапазон испарения растворителя (воды). Начало химической реакции (сшивки) имеет место при 150 °С, пик максимума реакции — при 198 °С, потеря массы наблюдается в тех же пределах;
- для систем, модифицированных фторполимерами, все пики и потеря массы находятся в тех же пределах. Это доказывает отсутствие химического взаимодействия между модификатором и связующим.

На рис. 3 представлены результаты термомеханических исследований отвержденных покрытий.

Видно, что фторкаучук СКФ-264В снижает температуру перехода на 5 °С, т.е. происходит пла-

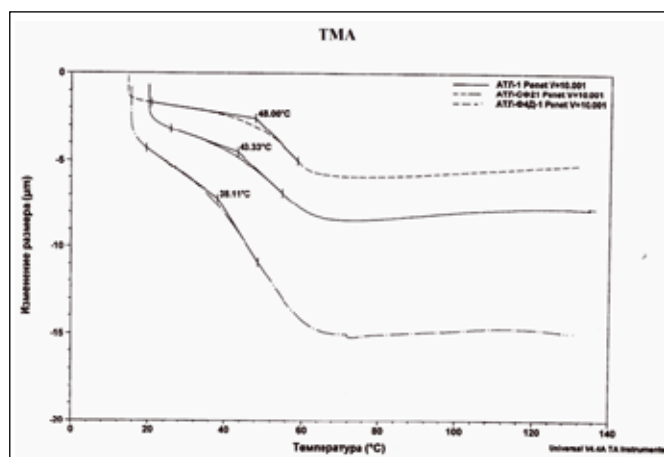


Рис. 3. Термомеханические кривые для покрытий из чистого и модифицированного анодного материала

стификация покрытий. Добавка 4ДВ повышает температуру перехода на 5 °С, т.е. действует как усиливающий наполнитель.

Из данных табл. 4, в которой представлены свойства полученных покрытий, видно, что при неизменных физико-механических свойствах модификация покрытий фторполимерами приводит к некоторой гидрофобизации покрытий. Модификация дисперсиями политетрафторэтилена улучшает защитные свойства покрытий, причем тем в большей степени, чем меньше размер частиц. Латекс СКС-264В не может быть рекомендован для модификации анодных покрытий, так как при этом ухудшаются защитные свойства покрытий.

КАТОДНОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ

В случае водных дисперсий политетрафторэтилена 4ДВ приготовление композиции с рабочим раствором ЛКМ осуществляли аналогично анодному электроосаждению. Дисперсию модификатора вво-



BANG & BONSONOMER

Компания «BANG & BONSONOMER» является лидером в поставках импортного сырья для водных и органоразбавляемых ЛКМ

Мы предлагаем:

компоненты от ведущих мировых производителей:

Elementis Specialties, Eastman, CPS Color, Schuelke, EOC, Microfill, DSM Powder Coating Resins, DuPont CSE, Tronox

Мы осуществляем техническую поддержку наших продуктов

Отгрузки осуществляются со складов в Москве, Санкт-Петербурге, Екатеринбурге, Новосибирске, Ростове-на-Дону

В нашем ассортименте вы найдете: реологические присадки, наполнители, двуокись титана, колоранты, коалесценты, биоциды и функциональные добавки

Москва
+7 495 258 40 56
Факс +7 495 258 40 39

С-Петербург
+7 812 320 20 00
Факс +7 812 320 20 20

Екатеринбург
+7 343 378 70 73
факс +7 343 379 54 94

Новосибирск
+7 383 211 27 11
факс +7 383 315 36 29

Ростов-на-Дону
+7 863 242 89 01

дили непосредственно в рабочий раствор ЛКМ. Установлено, что закономерности электроосаждения, морфологическая структура покрытия аналогичны случаю анодного электроосаждения. Политетрафторэтилен распределен в покрытии в виде отдельных включений. Химическое взаимодействие с пленкообразователем отсутствует.

Для приготовления устойчивой композиции с фторкаучуком СКФ-264В была разработана специальная методика введения латекса в рабочий раствор ЛКМ. В табл. 5 представлены характеристики рабочих растворов и оптимальное напряжение их электроосаждения.

Видно, что ζ -потенциал модифицированных систем несколько ниже, чем у немодифицированной системы, что свидетельствует о перестабилизации частиц фторполимеров за счет связующего. Оптимальное напряжение электроосаждения в случае систем с фторкаучуком снижается, что может быть связано с более низким электросопротивлением электроосажденного слоя в этом случае. Это подтверждается и данными изменения тока от времени электроосаждения, отображенными на рис. 4.

В табл. 6 представлены данные выхода по току при электроосаждении катодных покрытий.

Повышение выхода по току при введении в систему 4ДВ связано с входением частиц политетрафторэтилена в покрытие. Понижение выхода по току в случае системы, модифицированной СКФ-264В, может быть связано с затратой количества электричества на дополнительные химические реакции на электроде.

Результаты ДСК подтверждают, что СКФ-264В реагирует с материалом для катодного электроосаждения. На кривой зависимости теплового потока от температуры для немодифицированного материала присутствуют три пика: при 74–93 °С — испарение растворителя, 141 °С — начало реакции формирования трехмерной сетки, 188 °С — пик реакции отверждения.

Аналогичная зависимость, описывающая взаимодействие СКФ-264В с пигментной пастой, стабилизированной четвертичным аммониевым соединением аминного аддукта эпоксиполиэфира, показывает, что уже при комнатной температуре начинается химическая реакция, которая достигает максимальной скорости при 48 °С. При этом присутствуют второй пик при 101 °С, который свидетельствует как об испарении растворителя, так и о возможной реакции двуокиси титана пигментной части с выделяющимся НВг при аминной вулканизации фторкаучука.

На кривой ДСК, описывающей отверждение модифицированного катодного материала, химическая реакция достигает пика при 74 °С. Катод в процессе электроосаждения за счет выделяющегося тепла, аккумулирующегося в пленке, нагревается примерно до такой же температуры [3], поэтому можно предположить, что в процессе электроосаждения исследуемой композиции на катоде образуется новое химическое соединение, представляющее собой продукт взаимодействия эпоксидного связующего с фторкаучуком СКФ-264В.

Табл. 5. Характеристика рабочих растворов и оптимальные параметры их электроосаждения

Система	Концентрация, %	pH	Электропроводность, мкСм/см	ζ -потенциал, мВ	Оптимальное напряжение, В	Толщина, мкм
Powercrown 6000 («PPG»)	13,9	5,9	1529	+28,3	200	19–21
+ 4ДВ	14,3	5,55	1064	+27,5	220	22–23
+ СКФ-264В	14,2	5,45	1752	+26,6	180	20–22

Табл. 6. Выход по току для катодных покрытий

Система	Масса покрытия, мг	Количество электричества, Кл	Выход по току, мг/Кл
Powercrown 6000 («PPG»)	70	2,3	30,4
+1% 4ДВ	80	2,2	36,4
+1% СКФ-264В	100	4,2	23,8

Табл. 7. Свойства покрытий

Система	Толщина, мкм	Краевой угол смачивания, град	Адгезия, балл	Прочность пленки при ударе, см	Химстойкость, часы *	Влажностойкость, часы	Солейстойкость, часы
Покрытие на основе эмали Powercrown 6000 («PPG»)	19–21	55	1	50	0,2	1500	1500
4ДВ	22–26	75	1	50	2	1700	2000
СКФ-264В	20–22	85	1	50	4	2000	2200
ЗМ	21–23	62	1	50	2	2000	2000

*Химическую стойкость определяли при кипячении в 10%-ном растворе соляной кислоты до появления изменений в покрытии

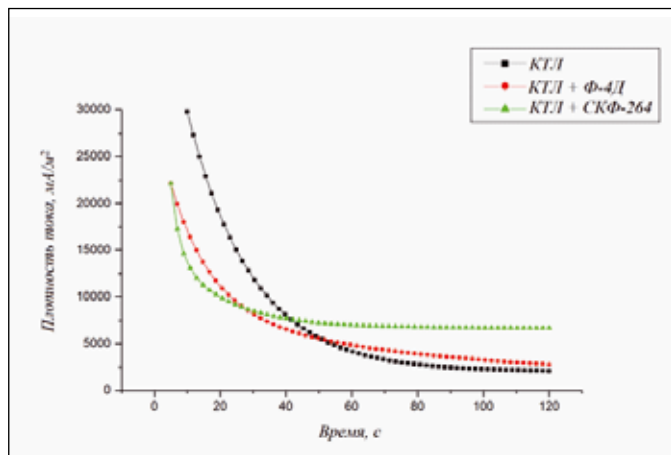


Рис. 4. Кривые плотности тока для чистого и модифицированного катодного материала

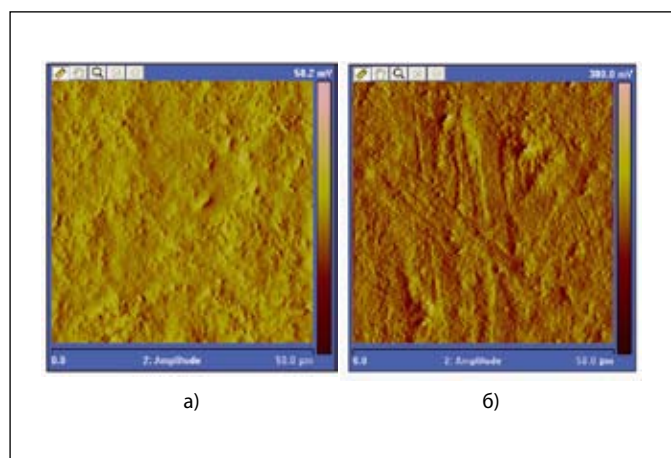
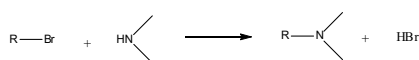


Рис. 5. Микрофотография поверхности покрытий: а) на основе чистого катодного материала; б) модифицированного СКФ-264В

Предполагаемая схема реакции:



Результаты электронной микроскопии представлены на рис. 5.

На полученных микрофотографиях покрытий видно, что частицы фторопласта образуют с эпоксидным связующим общую фазу.

Из данных табл. 7, в которой представлены свойства образующихся покрытий, видно, что при хороших физико-механических и защитных свойствах всех покрытий, модификация катодного материала латексом СКФ-264В приводит к образованию на катоде при электроосаждении химстойких покрытий, обладающих в 20 раз большей устойчивостью по сравнению с немодифицированным покрытием при кипячении в 10%-ном растворе соляной кислоты.

Этой композицией в компании ООО «ИНКОТЕК» окрашена партия нефтяных насосов и передана на стендовые испытания.

Выводы

1. Модификация белой акриловой эмали ATL-korrosion-fest 905 (фирмы «FreiLacke») водной дис-

персией политетрафторэтилена в количестве 2% от объема ванны приводит к гидрофобизации покрытий и улучшению защитных свойств, причем тем в большей степени, чем меньше размер частиц модификатора.

2. Установлено, что в композиции для катодного электроосаждения PowerCrown 6000 (фирма «PPG») политетрафторэтилен 4ДВ образует в покрытии отдельную фазу, а при введении в композицию для катодного электроосаждения фторкаучука СКФ-264В на катоде образуется новое соединение с пленкообразователем, предположительно за счет химического взаимодействия (вулканизации) свободными аминными группами пленкообразователя, что приводит к получению химически стойкого покрытия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Межиковский С.М. Полимер-олигомерные композиции. — М.: НПС, 1989. — 107 с.
2. Krylova I.A. Painting by electrodeposition on the eve of the 21st century // Progress in Organic Coating. — 2001. — Vol. 42. — P. 119–131.
3. Патент России № 2 222 562. Композиция для получения гидрофобных покрытий методом катодного электроосаждения // Бюллетень изобретений. — 2004. — № 5.
4. Зелиско П.М., Бутов А.Г., Крылова И.А. и др. Линия окраски, сочетающая электроосаждение и нанесение порошковых ЛКМ // Промышленная окраска. — 2007. — № 6. — С. 12–15.
5. Квасников М.Ю., Точилкина В.С., Рудковская Л.А. и др. Современное состояние и перспективы развития метода окраски электроосаждения водоразбавляемым ЛКМ // Промышленная окраска. — 2008. — № 4. — С. 6–11.
6. Карякина М.И. Испытания ЛКМ и покрытий. — М.: Химия, 1988. — 272 с.

В Санкт-Петербурге:
Сергей Селезнев
Руководитель направления
Тел.: +7 (812) 309 2021
Факс: +7 (812) 309 0300
Моб. тел.: +7 (921) 950 0974
E-mail: sergey.seleznev@algol.ru

Варвара Царева
Менеджер направления
Тел.: +7 (812) 309 2022
Факс: +7 (812) 309 0300
Моб. тел.: +7 (921) 937 3722
E-mail: varvara.tsareva@algol.ru

В Москве:
Александр Мугтасимов
Менеджер направления
Тел.: +7 (495) 232 4947
Факс: +7 (495) 234 3668
Моб.тел.: +7 (916) 393 3987
E-mail: alexander.mugtasimov@algol.ru

Эдуард Бакотов
Менеджер направления
Тел./факс: +7 (495) 795 0926
Моб.тел.: +7 (985) 233 9935
E-mail: eduard.bakotov@algol.ru

В Екатеринбурге:
Марина Коробцына
Менеджер направления
Тел.: +7 (343) 215 1648
Факс: +7 (343) 217 9911
Моб.тел.: +7 (912) 619 5713
E-mail: marina.korobitsina@algol.ru

Андрей Осинцев
Менеджер направления
Тел.: +7 (343) 215 3926
Факс: +7 (343) 217 9911
Моб.тел.: +7 (912) 619 5713
E-mail: andrey.osintsev@algol.ru

В Ростове-на-Дону:
Юрий Матюхин
Менеджер направления
Тел.: +7 (863) 294 7247
Факс: +7 (863) 242 8461
Моб.: +7 (918) 554 7247
E-mail: yuri.matyukhin@algol.ru

Сырье для лакокрасочного производства

- **Наполнители**
Omya, Mondo Minerals, Norwegian Talc, Sachtleben Pigments
- **Смолы**
Scott Bader, Thomas Swan, Neochimiki
- **Пигменты**
Evonik Degussa, Pigmentan, Lanxess
- **Реологические добавки**
Tolsa, Evonik Degussa
- **Матирующие добавки**
Evonik Degussa
- **Отвердители**
Thomas Swan, Evonik Degussa
- **Воски**
Evonik Degussa
- **Биоциды Preventol**
Lanxess
- **Коалесценты**
DowChemical, Shell

реклама