

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ ім. А.В.ДУМАНСЬКОГО

на правах рукопису

РИНДА ОЛЕНА ФЕЛІКСІВНА

УДК 541.18:537.363:667.62

**ЕЛЕКТРОФОРЕТИЧНІ КОМПОЗИЦІЙНІ ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ
МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІЕЛЕКТРОЛІТІВ**

02.00.11 – колоїдна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 1997

AB 39.302
Дисертація є рукописом.

Робота виконана в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського НАН України (підділ електрохімії дисперсних систем)

Науковий керівник: доктор хімічних наук,
професор Дейнега Ю.Ф.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук,
професор Брик М.І.
кандидат технічних наук,
професор Круглицька В.Я.

Провідна організація: Інститут хімії високомолекулярних
сполук НАН України

Захист дисертації відбудеться "25" лютого о 10 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.183.01 в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського НАН України за адресою: 252680, МХП, м.Київ-142, пр. Вернадського, 42

В дисертацію можна ознайомитись в бібліотеці Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського НАН України

Автореферат розіслано "20" січня 1998 р.

Вчений секретар
спеціалізованої ради,
доктор хімічних наук,
професор

В. Стефанік

Третинник В.Ю.

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00737635 (V)

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Застосування електричних полів для формування нових матеріалів, виробів і, особливо, покриттів, безперервно зростає. Поряд із розвитком такої традиційної галузі електротехнології як гальванотехніка, все більше застосування знаходить електрофоретичне одержання полімерних та неорганічних покриттів із водних середовищ.

Технічне застосування електрофорезу для одержання покриттів почалося у 20-х роках теперішнього століття. Однак обмежений вибір полімерів (багато полімерів ще не були синтезовані), низька стійкість дисперсних систем (дисперсій), які застосовувались, перешкоджали широкому розповсюдженню електрофоретичного методу. Новий етап у використанні електрофоретичного осадження пов'язаний із синтезом в 60-х роках особливих плівкоутворювачів - поліелектролітів. Висока стабільність таких систем, можливість синтезу як негативно, так і позитивно заряджених плівкоутворювачів обумовили широке розповсюдження електрофоретичного методу одержання покриттів в автомобільній, радіотехнічній та інших галузях промисловості.

До переваг електрофоретичного методу відносяться: використання водних розчинів плівкоутворювачів, що зменшує забруднення навколишнього середовища, поліпшує умови праці, знижує небезпеку палення; одержання рівномірних за товщиною покриттів на виробках складної конфігурації; скорочення втрат лакофарбових матеріалів; підвищення швидкості і автоматизація технологічного процесу. Електрофоретичний метод дозволяє тонко регулювати структуру і властивості плівок та одержувати композиційні покриття на основі різноманітних речовин (полімерів, металів, мінералів).

Сучасним напрямком в розвитку електрофоретичного методу є електроосадження наповнених (змішаних) систем та одержання композиційних покриттів. Одним із шляхів отримання нових систем для електроосадження є колоїдно-хімічне модифікування поліелектролітів-плівкоутворювачів гідрофобними речовинами (пігментами, полімерами, металами). Сумісне електроосадження поліелектролітів і модифікаторів відкриває перспективи для створення композиційних покриттів із заданим комплексом фізико-хімічних властивостей.

Мета роботи - колоїдно-хімічне модифікування водорозчинних плівкоутворювачів для електроосадження пігментами та емальми і

І. В. Степанюк

АН України

створення на цій основі нових електрофоретичних композиційних покриттів з високими захисно-декоративними властивостями. В основі такої модифікації лежить регулювання структури і властивостей розчину поліелектроліту при зміні концентрації та введенні в нього відповідних добавок.

У відповідності з поставленою задачею дослідження проводились в таких напрямках:

- комплексні дослідження структурних переходів у водних розчинах біелектролітів-плівкоутворювачів при зміні концентрації;
- розробка методу диференціальної спектрофотометрії для визначення критичної концентрації міцелоутворення (ККМ);
- модифікація поліелектролітів-плівкоутворювачів пігментами, наповнювачами, лаками та емалями і дослідження їх електроосадження на аноді;
- дослідження фізико-хімічних властивостей електрофоретичних покриттів;
- дослідно-промислова перевірка електрофоретичного методу одержання композиційних захисних покриттів на основі поліелектролітів та пігментів.

Наукова новизна. Встановлено, що розчини карбоксилзмісних олігомерних електролітів для анодного електроосадження є напівколоїдами - системами, для котрих характерний оборотний перехід від істинного розчину до міцелярного при зміні концентрації.

При дослідженні концентраційної залежності питомої електропровідності, кінематичної в'язкості і оптичної густини водних розчинів олігомерних електролітів (алкідно-епоксидного олігомеру В-ЕП-0.79, резидролу ВА-133 і каучукового олігомеру КЧ-0125) виявлено чотири структурні переходи, котрі пов'язані з міцелоутворенням, зміню форм та взаємодії міцел.

При визначенні структурних переходів у водних розчинах карбоксилзмісних олігомерів був вперше застосований метод диференціальної спектрофотометрії.

Показана принципова можливість модифікації олігомерних електролітів вуглеводневими емалями і одержання систем для нанесення електрофоретичних композиційних покриттів.

Встановлено, що при електроосадженні композицій на основі алкідно-епоксидного олігомеру і кремнійорганічного лаку в результаті електрофорезо-емульсійного інгібування розчинення анода вміст

заліза в полімерному покритті зменшується в 2,4-2,9 рази.

Практичне значення роботи. Методом колоїдно-хімічного модифікування олігомерних електролітів (алкідно-епоксидного олігомеру В-ЕП-0179, резидролу ВА-133 та каучукового олігомеру КЧ-0125) емалями, лаками, пігментами та наповнювачами розроблені нові системи для анодного електроосадження. На основі модифікованих поліелектролітів одержані електрофоретичні композиційні покриття широкою гамою кольорів з високими захисно-декоративними властивостями. Розроблена нова електрофорезна емаль червоного кольору В-КЧ-217, яка містить каучуковий олігомер та червоний залізобоксидний пігмент. На нову емаль розроблені технічні умови, які затверджені Українським науково-виробничим центром стандартизації, метрології та сертифікації (ТУ У 88.099.002-95). Проведена дослідно-промислова перевірка розробленої емалі на Новосибірському інструментальному виробничому об'єднанні. Захисно-декоративні покриття, одержані на промислових виробках, задовольняли вимогам технічних умов.

Робота виконувалась у відділі електрохімії дисперсних систем Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думановського НАН України згідно з темами науково-дослідницьких робіт відділу "Колоїдно-хімічне формування полімерних дисперсних структур в електричних полях" (рішення Бюро Відділення хімії НАН України від 18.10.94, пр. N 7), "Розробка електрофоретичної технології одержання композиційних покриттів з високими захисними властивостями" (наказ ДКНТ України N 43 від 31.03.95) та госпдоговорів.

Декларація особистої участі. Постановка задачі проведена за безпосередньою участю автора. Проведення експериментів, аналіз та інтерпретація результатів виконані автором особисто.

Апробація роботи. Матеріали дисертаційної роботи доповідались на семінарах "Екологічески полноценные лакокрасочные материалы", "Прогрессивные лакокрасочные материалы и их применение" (м.Москва, 1989, 1990 рр.), "Прогрессивные виды защитных покрытий, механизация и автоматизация нанесения покрытий, методы консервации изделий при длительном хранении" (м.Ленінград, 1990 р.), на II Всесоюзній нараді "Проблеми хімії та технології прогрессивных лакокрасочных материалов" (м.Ярославль, 1990 р.), на семінарах "Современные лакокрасочные материалы и техника окрашивания" (м.Москва, 1991 р.),

"Экологически чистые лакокрасочные покрытия" (м. Санкт-Петербург, 1991 р.), на VII республіканській конференції в високомолекулярних сполук (м. Київ, 1991 р.), на IX Міжнародному симпозиумі з поверхнево-активних речовин в розчині (м. Варна, 1992 р.), на семінарах "Пути повышения декоративно-защитных свойств лакокрасочных покрытий" (м. Москва, 1992 р.), "Лакокрасочные материалы и покрытия для товаров народного потребления" (м. Санкт-Петербург, 1992 р.), на Міжнародній конференції-виставці "Проблеми корозії та протикорозійного захисту" Коровія-94 м. Львів, 1994 р.), на школі-семінарі "Защитные металлические и неметаллические покрытия" (м. Київ, 1994 р.), на семінарі "Полимеры, пластмассы, резина и изделия из них" (Новые технологии и материалы) (м. Київ, 1995 р.), на VIII Українській конференції в високомолекулярних сполук (м. Київ, 1996 р.).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 20 друкованих праць.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається із вступу, 5 глав, висновків, переліку літературних джерел, що цитуються (133 найменування) та 4 додатків. Роботу викладено на 114 сторінках друкованого тексту, вона містить 13 малюнків та 15 таблиць.

На захист виносяться наступні положення:

1. Колоїдно-умічне модифікування карбоксилвісних олігомерів-плівкоутворювачів речовинами різної хімічної природи (пігментами, мінералами, полімерами) дає можливість одержувати електрофоретичні композиційні покриття широкої гами кольорів з високими захисними властивостями.

2. Електроосадження поліелектролітів залежить від структури розчинів. Якісні покриття можуть утворюватись тільки із міцелярних розчинів.

3. При електроосадженні модифікованих поліелектролітів завдяки ефекту електрофорезо-емульсійного інгібування вміст заліза в композиційному покритті знижується.

4. При дослідженні концентраційної залежності питомої електропровідності і кінематичної в'язкості розчинів карбоксилвісних олігомерів для електроосадження можна встановити наявність структурних переходів, котрі пов'язані з міцелоутворенням, зміною форми та взаємодії міцел.

5. Метод диференціальної спектрофотометрії може бути використаний для визначення структурних переходів в розчинах плівкоутворювачів для електроосадження.

6. Розчини карбоксилвмісних олігомерів для електроосадження при концентрації вище ККМ мають значну осолбділіваючу здатність.

7. В процесі електроосадження зберігається постійність складу ванни і пігментованого покриття на основі малеїнізованого дис-полібутадієнового каучуку (каучукового олігомеру) КЧ-0125 та червоного залізного оксидного пігменту.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі дається обґрунтування актуальності роботи, сформульовані мета та напрямки дослідження, його наукове та практичне значення.

У першій главі проведено огляд літератури, в якому викладені сучасні уявлення про механізм електрофоретичного осаження. Розглянуто механізм електроосаження анодних та катодних поліелектролітів, електрофоретичного осаження дисперсій та електроосадження наповнених систем. Розглянуто можливості колоїдно-хімічного модифікування поліелектролітів-плівкоутворювачів речовинами різної хімічної природи, що поліпшує захисно-декоративні властивості електрофоретичних композиційних покриттів. На основі огляду літератури зроблені висновки про подальші напрямки розробки методів одержання електрофоретичних композиційних покриттів.

У другій главі описані об'єкти та методи досліджень. Як об'єкти досліджень були використані промислові плівкоутворювачі для анодного електроосадження (алкідно-епоксидний олігомер В-ЕП-0179, резидрол ВА-133, каучуковий олігомер КЧ-0125 та масляно-фенольний лак В-ФЛ-0131) та їх модифікатори.

Для модифікування поліелектролітів-плівкоутворювачів використовувались неорганічні пігменти та наповнювачі з кислотними і основними властивостями поверхні, що визначає різнний характер адсорбції олігомеру (фізичної або хімічної) на поверхні модифікатора. Були використані такі неорганічні пігменти як діоксид титану, оксид хрому, сажа (технічний вуглець), залізна лазур, жовтий і червоний залізооксидні (залізооксидні) пігменти та інші, органічний пігмент фталоціаніновий голубий та наповнювачі (карбонат кальцію, каолін, версид), які широко застосовуються у лакофарбовій промис-

ловості. Були також використані меламіноалкідні, нітроепоксидні, пентафталеві і перхлорвінілові емалі та кремнійорганічний лак, які містять органічні розчинники, що адатні соллобілізувались у водних розчинах олігомерів.

Описані методи дослідження структурних переходів у водних розчинах плівкоутворювачів для електроосадження (диференціальна спектрофотометрія, кондуктометрія та віскозиметрія), соллобілізуючої адатності цих розчинів та фізико-хімічних властивостей одержаних покриттів (ступеня отвердження, захисних властивостей, адгезії, міцності при ударі, напруги електричного пробов).

У третій главі подані результати досліджень колоїдно-хімічних властивостей водорозчинних плівкоутворювачів для електроосадження.

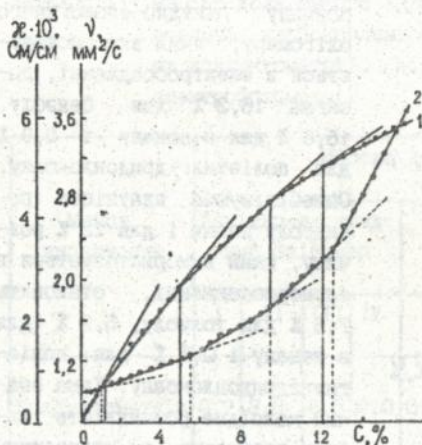
Для дослідження структурних переходів у водних розчинах алкідно-епоксидного олігомеру, резидролу та каучукового олігомеру використали методи кондуктометрії, віскозиметрії та диференціальної спектрофотометрії.

Для вивчення структури розчинів також широко використовувались оптичні методи. Однак у випадку поліелектролітів для електроосадження застосування оптичних методів зустрічає серйозні труднощі через мутність їх розчинів. Для дослідження структури розчинів олігомерів був розроблений метод диференціальної спектрофотометрії. У диференціальному варіанті при вимірюванні залежності оптичної густини від концентрації як розчин порівняння брали розчин досліджуваного олігомеру визначеної концентрації, оптичну густину якого умовно приймали за нуль.

На мал.1 показана залежність питомої електропровідності та кінематичної в'язкості від концентрації водних розчинів каучукового олігомеру. Як видно із малюнка, концентраційні залежності характеризуються чотирма перегинами, які вказують на структурні переходи в розчинах. Аналогічний характер залежностей електропровідності та в'язкості опостерігався також для розчинів алкідно-епоксидного олігомеру та резидролу.

На мал.2 представлена залежність оптичної густини від концентрації розчинів алкідно-епоксидного та каучукового олігомерів. Як видно із малюнка, залежність оптичної густини від концентрації також характеризується чотирма перегинами. Аналогічні дані по диференціальній спектрофотометрії одержані і для резидролу.

У таблиці 1 представлені результати дослідження структурних переходів для всіх трьох карбоксилвмісних олігомерів, встановлені



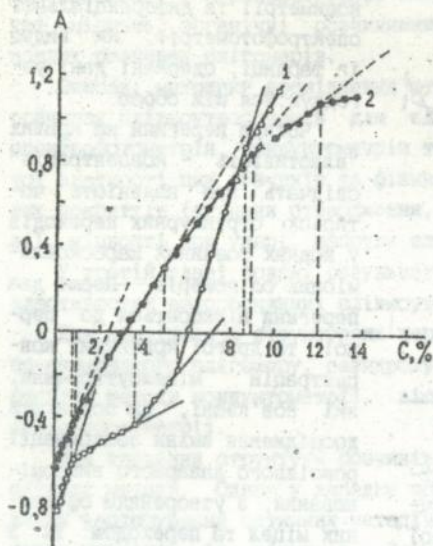
Мал. 1. Залежність питомої електропровідності κ (1) і кінематичної в'язкості ν (2) від масової долі сухого залишку C для водних розчинів каучукового олігомеру.

ризації міцел та утворенням агрегатів.

В основі колоїдно-хімічної модифікації поліелектролітів для електроосадження лежить зміна структури розчину при введенні в нього модифікаторів різної природи. У зв'язку із тим, що досліджувані системи при концентрації вище CKM_1 є міцелярними із складною структурою, то особливий інтерес представляє внутрішньоміцелярне розчинення - солубілізація модифікатора. Як солубілізанти були вибрані ароматичні вуглеводні (бензол і толуол), аліфатичний вуглеводень n -нонан та кремнійорганічний полімер поліетилгідридсилоксан, який був використаний для колоїдно-хімічного модифікування алкідно-епоксидного олігомеру. Солубілізуючу здатність визначали за максимумом кількості введеної гідрофобної речовини, яка не викликає появи макрогетерогенності системи. В таблиці 2 представлені дані про солубілізуючу здатність водних розчинів алкідно-епоксидного олігомеру різних концентрацій. Як видно із даних таблиці, при підвищенні концентрації олігомеру солубілізуюча здатність розчинів

трьома незалежними методами - методами кондуктометрії, вискозиметрії та диференціальної спектрофотометрії. Як видно із таблиці, одержані дані узгоджуються між собою.

Чотири перегини на кривих "властивість - концентрація" свідчать про наявність чотирьох структурних переходів у водних розчинах карбоксилмісних олігомерів. Перші два перегини відносяться до першої та другої критичних концентрацій міцелоутворення, які пов'язані, як показують дослідження зміни поляризації розсіяного лазерного випромінювання, з утворенням сферичних міцел та переходом їх в еліпсоїдні. Третій і четвертий перегини можуть бути пов'язані в подальшому асиметризації міцел та утворенням агрегатів.



Мал.2. Залежність оптичної густини А від масової доли сухого залишку С для водних розчинів алкідно-епоксидного (1) та каучукового (2) олігомерів.

Властивостей розчинів карбоксильмісних олігомерів показали, поперше, наявність структурних переходів, котрі пов'язані з міцелотворенням та зміною форми і взаємодії міцел; по-друге, розчини олігомерних електролітів мають напівколоїдну природу. Для таких систем характерний оборотний перехід від істинних розчинів до колоїдних при зміні концентрації. Це відкриває можливості їх модифікування як шляхом адсорбції, так і шляхом сольбілізації.

У четвертій главі представлені результати досліджень формування та властивостей електрофоретичних композиційних покриттів на основі карбоксильмісних олігомерів.

Для одержання полімерних покриттів використали розчини каучукового олігомеру різної концентрації. На мал.3 показана залежність товщини покриттів від напруги електросадження для розчинів каучу-

різко збільшується і для 10 % розчину алкідно-епоксидного олігомеру, який використовується в електроосадженні, досягає 16,3 % для бензолу, 15,6 % для н-нонану і 0,9 % для поліетилгідридсилоксану. Сольбілізуюча здатність ре-виролю менша і для 12 % розчину, який використовується в електроосадженні, становить 7,6 % для толуолу, 5,9 % для н-нонану і 0,5 % для поліетилгідридсилоксану. Така значна колоїдна розчинність ма-буть пов'язана з утворенням асиметричних міцел. Висока сольбілізуюча здатність карбоксильмісних олігомерів дає можливість модифікувати їх гідрофобними ополуками різної природи і цілеспрямовано впливати на процес формування покриттів методом електроосадження. Таким чином, дослідження колоїдно-хімічних

Таблиця 1 - Масова доля сухого залишку при структурних переходах в розчинах карбоксилвмісних олігомерів, виміряна методами кондуктометрії, віскозиметрії та диференціальної спектрофотометрії

Метод визначення	Масова доля сухого залишку, %											
	Алгідно-епоксидний олігомер				Реаидрол				Каучуковий олігомер			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV
Кондуктометрія	0,7	3,0	6,5	9,0	0,8	3,5	7,0	9,5	1,2	5,0	9,5	12,0
Віскозиметрія	0,8	3,0	6,5	9,0	0,8	3,0	7,0	9,5	1,0	5,5	9,0	12,5
Диференціальна спектрофотометрія	0,7	3,5	5,5	8,5	1,0	3,0	6,5	9,0	1,0	5,0	9,0	12,0

нового олігомеру з масовою долею сухого залишку (0,5-11,0)%. Як видно із малюнка, при концентрації (0,5-1,0)% існує "порогова" напруга 100 P. нижче якої покриття не утворюються. При концентрації більше 1 % (криві 3-5) із зростанням напруги товщина покриттів різко збільшується. Однак при концентрації більше 11 % структура покриттів різко змінюється: утворюються дефекти переосадження - шагрень та напливи. Тому оптимальною концентрацією для одержання покриттів на основі каучукового олігомеру є (10-11)%.

Для одержання композиційних покриттів на основі олігомерних електролітів використовували як пігменти і наповнювачі, так і промислові емалі різних кольорів. Покриття одержували на сталі, фосфатованій сталі, алюмінії та його сплавах.

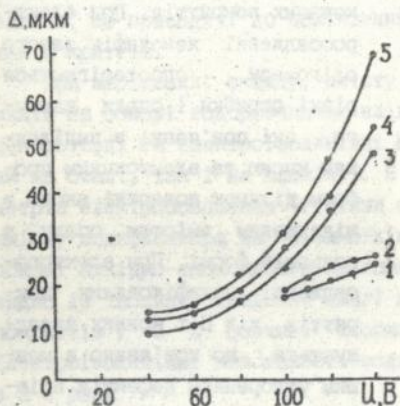
Одним із найважливіших умов одержання композиційних покриттів є висока агрегативна і кінетична стійкість дисперсій для електроосадження. Стійкість таких систем забезпечується адсорбційною вза-

Таблиця 2 - Соллобілізуюча адатність водних розчинів алкідно-епоксидного олігомеру

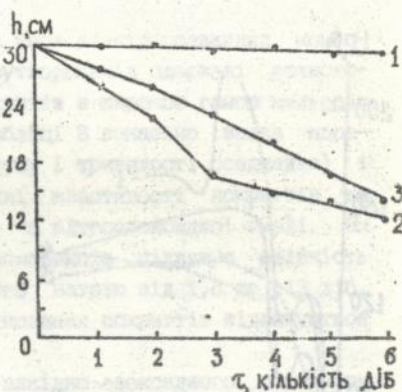
Соллобілізат	Соллобілізуюча адатність, %					
	при масовій долі сухого залишку в розчині, %					
	0,8	3,2	5,8	6,9	8,6	10,0
Бензол	1,0	3,7	10,3	12,0	15,2	16,3
Н-нонан	2,6	4,5	6,7	9,4	12,0	15,6
Поліетилгідридсилоксан	0,2	0,3	0,5	0,8	0,9	0,9

модією часток пігментів в поліелектролітом. На мал.4 показана кінетика розшарування дисперсій на основі каучукового олігомеру, пігментів та наповнювачів. Як видно із малюнка, найбільш стійкою композиція, яка містить червоний залізооксидний пігмент Fe_2O_3 , а найменш стійкою - оксид хрому. Введення аеросилу підвищує стабільність композиції в оксидом хрому. Причиною високої стійкості композицій на основі оксиду заліза може бути хімічний характер взаємодії між карбоксильними групами олігомеру і гідроксильними групами на поверхні пігменту. Підтвердженням цього є дані, одержані при вивченні процесу отвердження покриттів, одержаних із немодифікованого розчину каучукового олігомеру і композицій на його основі, які містять оксид хрому та оксид заліза. Підвищення температури отвердження та введення пігментів у композицію збільшують вміст гелі-фракції в покриттях. При цьому найбільша ступінь зшивання спостерігається у покриттях, які містять оксид заліза.

Для одержання покриттів на основі каучукового олігомеру використовували композиції, які містили від 1 до 30 % дисперсної фази (по відношенню до маси сухого залишку плівкоутворювача). Використання різноманітного асортименту пігментів, наповнювачів та їх різних комбінацій, а також варіювання вмісту модифікаторів і умов електроосадження дозволили отримати глянцеві та матові покриття



Мал.3. Залежність товщини покриттів Δ від напруги електроосадження U для водних розчинів каучукового олігомеру з масовою долею сухого залишку 0,5 % (1); 1,0 % (2); 4,0 % (3); 7,0 % (4) і 11,0 % (5).

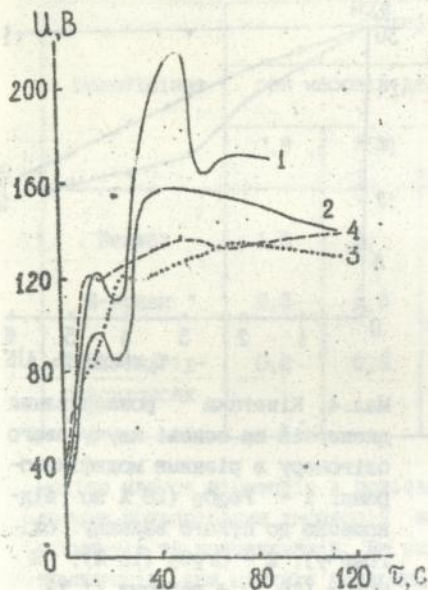


Мал.4. Кінетика розшарування дисперсій на основі каучуку з вмістом олігомеру з різними модифікаторами: 1 - Fe_2O_3 (15 % по відношенню до сухого залишку олігомеру); 2 - Cr_2O_3 (15 %); 3 - Cr_2O_3 (15 %) + аеросил (1 %).

широкої гами кольорів: світло-бежевого, червоно-коричневого, зеленого, чорного, світло-зеленого, світло-коричневого, пісочного, голубого і темно-голубого.

При введенні пігментів і наповнювачів захисні властивості покриттів поліпшуються: корозійна стійкість у 3 % розчині хлористого натрію у немодифікованих покриттях не перевищує 3 діб, а у кращих композиційних покриттях досягає 25-45 діб. Найкраща корозійна стійкість спостерігалась у покриттів, до складу яких входив червоний залізооксидний пігмент.

Модифікування алкідно-епоксидного олігомеру та резидролу емалями і лаками на органічних розчинниках істотно впливає на процес електроосадження. На мал.5 представлена залежність електричної напруги від тривалості осадження на сталі із немодифікованого розчину алкідно-епоксидного олігомеру та композицій на його основі з меламіноалкідною емаллю МЛ-152. Як видно із малюнка, існують істотні відмінності в кінетиці осадження немодифікованих і модифі-



Мал.5. Залежність електричної напруги U від тривалості осадження τ для покриттів, одержаних із розчинів алкідно-епоксидного олігомеру (1) і композицій на його основі в масовою долею меламіноалкідної емалі МД-152 (по відношенню до сухого залишку олігомеру) 10 % (2) і 30 % (3-4) при густині струму 38 А/м^2 (1-3) і 59 А/м^2 (4).

кованих покриттів. При електроосадженні немодифікованого олігомеру спостерігаються різкі стрибки і спади напруги, які пов'язані з виділенням кисню та електричним пробом ділянок поверхні анода з підвищеним вмістом осаду в сольовій формі. При електроосадженні модифікованих покриттів хід $U-\tau$ кривих згладжується, що пов'язано з меншим утворенням дефектів плівки, які є джерелом погіршення захисно-декоративних властивостей покриттів. Аналогічний хід $U-\tau$ кривих спостерігався також при електроосадженні алкідно-епоксидного олігомеру, модифікованого нітроепоксидною та перхлорвініловою емаліями.

Було висловлено припущення, що має місце ефект електрофорезо-емulsійної пасивації анода: заряджені олігомером частки модифікатора осаджуються в активних центрах анодного розчинення заліза, блокують ці центри і тим самим гальмують плівкоутворення в сольовій формі.

Для перевірки цього ефекту при електроосадженні алкідно-епоксидного олігомеру, модифікованого кремнійорганічним лаком, досліджували вміст заліза в неотверджених плівках. Було встановлено, що при введенні кремнійорганічного лаку вміст заліза в плівці зменшується в 2,4-2,9 рази. Чим більше модифікатора в композиції, тим менше вміст заліза і більше вміст кремнію в покриттях. Отже, результати хімічного аналізу

свідчать про гальмуючий вплив модифікатора на анодне розчинення заліза, що приводить до поліпшення захисно-декоративних властивостей покриттів.

При варіюванні складу, вмісту та умов електроосадження композицій на основі водорозчинних плівкоутворювачів одержані захисно-декоративні та електроізоляційні покриття з широкою гамою кольорів як на сталі, так і на алюмінії. В таблиці 3 показано вплив параметрів електроосадження (густини струму і тривалості осадження) і вмісту модифікатора на фізико-хімічні властивості покриттів на основі алкідно-епоксидного олігомеру та нітроепоксидної емалі. Як видно із таблиці, введення емалі в композицію підвищує стійкість покриттів у 3 % розчині хлористого натрію від 1,5 до 113 діб. Електроізоляційні властивості модифікованих покриттів підвищуються в 3-4 рази.

Введення в композиції на основі алкідно-епоксидного олігомеру та резидролу інших промислових емалей (перхлорвінілової, пентафталової, меламіноалкідних) також приводить до поліпшення захисно-декоративних властивостей покриттів.

Таким чином, на основі колоїдно-хімічного модифікування алкідно-епоксидного олігомеру та резидролу промисловими емальми і лаками розроблено ряд нових композицій для одержання електрофоретичних покриттів з високими захисно-декоративними властивостями.

У п'ятій главі викладені результати дослідно-промислової перевірки електрофоретичного методу одержання композиційних покриттів на основі нової емалі В-КЧ-217 червоного кольору. До складу цієї емалі входять каучуковий олігомер та червоний залізооксидний пігмент.

Був досліджений процес виробки ванни при електроосадженні розробленої емалі. Одночасно із визначенням сухого залишку після нанесення покриттів та коректування ванни проводили хімічний аналіз на вміст червоного залізооксидного пігменту. Встановлено постійність складу ванни і пігментованого покриття в процесі електроосадження. Одночасне осадження плівкоутворювача та оксиду заліза обумовлено тим, що каучуковий олігомер, який містить карбоксильні групи, може хімічно взаємодіяти з пігментом основного характеру.

Дослідно-промислова перевірка електроосадження емалі В-КЧ-217 була проведена на Новосибірському інструментальному виробничому об'єднанні. Захисно-декоративні покриття, одержані на промислових виробках, відповідали вимогам технічних умов і витримали випробу-

Таблиця 3 - Властивості покриттів, одержаних на сталі і алюмінії із водних розчинів алкідно-епоксидного олігомеру та композицій на його основі, які містять нітроепоксидну емаль

N	Масова доля емаля (по відношенню до сухого залишку олігомеру), %	Густина струму, А/м ²	Тривалість осадження, год	Напруга електричного пробю, кВ		Міцність при ударі, см		Стійкість в 3 % розчині NaCl, кількість діб
				Сталь	Алюміній	Сталь	Алюміній	
1	-	38	60	2,4	2,4	50	50	1,5
			90	2,4	-	50	50	1,5
			120	3,1	-	50	50	1,5
2	10	38	60	2,7	4,0	50	50	2
			90	4,4	5,1	40	40	3
			120	8,0	6,8	50	50	5
3	20	38	60	2,7	4,7	50	50	6
			90	8,9	6,0	50	50	9
			120	9,9	7,7	40	40	55
4	30	38	60	5,6	4,4	40	50	12
			90	8,4	6,6	40	50	43
			120	9,8	9,4	40	40	113
5	30	59	60	9,2	6,1	30	50	13
			90	9,8	7,9	30	40	35
			120	9,9	8,9	30	30	66

Примітка. Адгезія всіх покриттів - 1 бал за методом ґратчастих надрізів.

вання за викладеною програмою.

Технічні умови на розроблену емаль затверджені Українським науково-виробничим центром стандартизації, метрології та сертифікації (ТУ У 88.099.002-95).

ВИСНОВКИ

1. На основі колоїдно-хімічного модифікування карбоксилвмісних олігомерів-плівкоутворювачів речовинами різної хімічної природи (пігментами, мінералами, полімерами) розроблені нові системи для електроосадження. Одержані електрофоретичні композиційні покриття широкої гами кольорів з високими захисними властивостями.

2. Встановлено вплив структури розчину плівкоутворювач (малеїнізованого цис-полібутадієнового каучуку КЧ-0125) на процес електроосадження. Показано, що якісні покриття можна одержувати із розчинів при концентраціях вище ККМ (із мицелярних розчинів).

3. При електроосадженні модифікованих поліелектролітів має місце ефект електрофорезо-емulsійного інгібування анодного рствинення заліза. Методом хімічного аналізу показано, що вміст заліза в композиційному анодному покритті зменшується в 2,4-2,9 рази у порівнянні з немодифікованою плівкою.

4. Досліджена концентраційна залежність питомої електропровідності, кінематичної в'язкості і електрокінетичного потенціалу алкідно-епоксидного олігомеру В-ЕП-0179, резідроду ВЛ-133 та малеїнізованого цис-полібутадієнового каучуку КЧ-0125. Встановлено, що із зростанням концентрації на кривих "властивість-концентрація" з'являються перегини, які вказують на структурні переходи в розчині. Показано, що перший перехід пов'язаний з мицелутворенням. Висловлено припущення, що інші переходи пов'язані із зміною форми та взаємодії мицел.

5. Для дослідження мицелутворення в розчинах карбоксилвмісних плівкоутворювачів вперше застосований метод диференціальної спектроскопометрії. Показано, що зміна оптичної густини дозволяє реєструвати структурні переходи в розчинах поліелектролітів в широкому інтервалі концентрацій.

6. Встановлена значна осомбілізуюча здатність розчинів карбоксилвмісних олігомерів. В області концентрацій, що використовуються в електроосадженні, розчини алкідно-епоксидного олігомеру В-ЕП-0179 осомбілізують 15,6 % н-нонану і 0,9 % поліетилгідридси-

локсану, а розчини резидролу ВА-133 - 5,9 % н-нонану і 0,5 % поліетилгідридсилоксану.

7. Встановлена постійність складу ванни і пігментованого покриття на основі малеїнізованого цис-полібутадієнового каучуку КЧ-0125 та червоного залізооксидного пігменту в процесі електроосадження. Висловлено припущення, що це обумовлено утворенням поверхневої сполуки при хімічній взаємодії карбоксильних груп плівкоутворювача з гідроксильними групами на поверхні пігменту основного характеру.

8. На основі малеїнізованого цис-полібутадієнового каучуку КЧ-0125 і червоного залізооксидного пігменту створена нова електрофорезна емаль В-КЧ-217 і розроблені технічні умови її одержання (ТУ У 88.099.002-95).

9. Проведена дослідно-промислова перевірка електроосадження емалі В-КЧ-217 на Новосибірському інструментальному виробничому об'єднанні. Одержані захисно-декоративні покриття на промислових виробках, які відповідали вимогам технічних умов.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО У РОБОТАХ:

1. Тертых Л.И., Рында Е.Ф. Формирование электрофоретических композиционных покрытий на основе олигомерного электролита /В кн.: Экологически полноценные лакокрасочные материалы.-М.: МДНТП, 1989.- С.37-41

2. Тертых Л.И., Рында Е.Ф., Дейнега Ю.Ф. Электрофоретические композиционные покрытия /В кн.: Прогрессивные виды защитных покрытий, механизация и автоматизация нанесения покрытий, методы консервации изделий при длительном хранении.-Л.: ЛДНТП, 1990.- С.7-8

3. Тертых Л.И., Рында Е.Ф. Электрофоретические покрытия на основе модифицированного водоразбавляемого связующего /В кн.: Прогрессивные лакокрасочные материалы и их применение.-М.: МДНТП, 1990.- С.40-44

4. Рында Е.Ф., Тертых Л.И. Электрофоретические композиционные покрытия на основе модифицированного олигомерного электролита /В кн.: Современные лакокрасочные материалы и техника окрашивания.-М.: ЦРДЗ, 1991.- С.14-17

5. Тертых Л.И., Рында Е.Ф. Электрофоретические композиционные покрытия на основе водоразбавляемого связующего /В кн.: Экологически чистые лакокрасочные покрытия.- Санкт-Петербург: СПДНТП,

1991.- С.48-49

6. А.с. 1719970, МКИ⁵, G 01 N 21/78. Способ определения критической концентрации мицеллообразования поверхностно-активных веществ, применяемых при электроосаждении /Л.И.Тертых, Е.Ф.Рында.- N 4802389/04; Заявлено 16.08.90; Оpubл.. 15.03.92. Бюл. N 10 - 179 с.

7. Tertykh L.I., Rynda Ye.F. Colloido-chemical properties of polyelectrolytes for electrodeposition //Abstracts 9-th International Symposium on Surfactants in Solution.-June 10-15, 1992.-Varna, Bulgaria.- P.165

8. Тертых Л.И., Рында Е.Ф. Декоративные электрофоретические композиционные покрытия /В кн.: Лакокрасочные материалы для товаров народного потребления.- Санкт-Петербург: СПДНП, 1992.-С.14-15

9. Рында Е.Ф., Тертых Л.И. Защитно-декоративные электрофоретические композиционные покрытия /В кн.: Пути повышения декоративно-защитных свойств лакокрасочных покрытий.-М.: ЦРДЗ, 1992.- С.32-35

10. Тертых Л.И., Рында Е.Ф. Электрические свойства полиэлектролитов для электроосаждения //Электронная обработка материалов.- 1993.-N 1.- С.45-47

11. Электрофоретические композиционные покрытия на основе водорастворимого пленкообразователя /Л.И.Тертых, Е.Ф.Рында, Ю.Ф.Дейнега, Е.В.Коняева, Л.И.Левит //Лакокрасочные материалы и их применение.-1993.-N 2.- С.18, 21

12. Тертых Л.И., Рында Е.Ф. Мицеллообразование в водных растворах карбоксилсодержащих олигомеров //Журн. прикладной химии.- 1993. -Т.66, N 6.- С.1400-1402

13. Тертых Л.И., Рында Е.Ф. Определение критической концентрации мицеллообразования полиэлектролитов для электроосаждения //Укр. хим. журн.-1993.-Т.59, N 11.- С.1151-1153

14. Тьортых Л.І., Ринда О.Ф., Дейнега Ю.Ф. Электрофоретичні антикорозійні покриття //Матеріали міжнародної конференції-виставки "Проблеми корозії та протикорозійного захисту конструкційних матеріалів" Корозія-94.- Львів, 1994.- С.85

15. Тертых Л.И., Рында Е.Ф., Дейнега Ю.Ф. Формирование композиционных покрытий методом электроосаждения //Тез. докл. школы-семинара "Защитные металлические и неметаллические покрытия".-Киев, 1994.- С.16-17

16. Тертых Л.И., Рында Е.Ф. Коллоидно-химическое модифицирование водорастворимых олигомерных электролитов для электроосаждения

//Лакокрасочные материалы и их применение.-1995.-N 3-4.- С.3-7

17. Тертык Л.И., Рында Е.Ф. Пигментированные водораствляемые лакокрасочные материалы для электроосаждения //Лакокрасочные материалы и их применение.-1995.-N 12.- С.5-9

18. Тертык Л.И., Рында Е.Ф. Мицеллярная структура водных растворов маленинизированного цис-полибутадиенового каучука //Укр. хим. журн.-1997.-Т.63, N 4.- С.12-14

19. Тертык Л.И., Рында Е.Ф. Влияние железоксидного пигмента на формирование электрофоретических защитных покрытий //Журн. прикладной химии.-1997.-Т.70, N 8.- С.1296-1299

20. Патент України N 17800A, МКК⁶ C25D 13/02, C25D 13/06, опубл. 20.05.97 /Тертык Л.И., Рында Е.Ф. Композиція для одержання покриттів анодним електроосадженням

Рында Елена Федиковна

Электрофоретические композиционные покрытия на основе модифицированных полиэлектролитов

На соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности - 02.00.11 - коллоидная химия. Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В.Думанского НАН Украины, Киев, 1997 г.

Проведены исследования коллоидно-химических свойств водорастворимых пленкообразователей для анодного электроосаждения. Изучены процесс формирования и физико-химические свойства электрофоретических композиционных покрытий на основе карбоксилсодержащих олигомеров. Установлено наличие структурных переходов в водных растворах полиэлектролитов. Эти переходы связаны с мицеллообразованием, изменением формы и взаимодействия мицелл. Показано, что коллоидно-химическое модифицирование водорастворимых пленкообразователей веществами различной химической природы позволяет получать электрофоретические композиционные покрытия с широкой цветовой гаммой и высокими защитно-декоративными свойствами.

Rynda Olena Feliksivna

Electrophoretic composite coatings based on the modified polyelectrolytes

Seen for Ph.D. (02.00.11 - colloid chemistry), A.V.Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 1997.

The colloidochemical characteristics of water-soluble

film-forming materials for anodic electrodeposition were investigated. The formation process and physicochemical properties of electrophoretic composite coatings based on the carboxyl-containing oligomers were studied. The availability of structural transitions in aqueous solutions of the polyelectrolyte was established. These transitions were concerned with micelloformation, alterations in micelle shape and with an interparticle interaction. It was shown that colloidochemical modification of the water-soluble film-forming materials by substances of various chemical nature permits to obtain electrophoretic composite coatings with wide coloured chord, high protective and decorative properties.

Ключові слова: електрофоретичні композиційні покриття, модифікування, поліелектроліт, електроосадження, міцела, структурний перехід.

AB 39.302