

*На правах рукописи*

**МЕСНИК Михаил Олегович**

**АВТОФОРЕТИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ  
ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов



**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Иваново 2009**

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

**Научный руководитель:**

доктор технических наук, профессор **Горшков Владимир Константинович**

**Официальные оппоненты:**

доктор технических наук, профессор **Яковлев Анатолий Дмитриевич**

доктор технических наук, профессор **Колесников Алексей Алексеевич**

**Ведущая организация:**

ЗАО «Научно – производственная компания ЯрЛИ» (г. Ярославль)

Защита диссертации состоится «26» октября 2009г. в « » часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.063.03 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10

Автореферат разослан «            » сентября 2009г.

Ученый секретарь Совета Д 212.063.03



Шарнина Л.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В связи с развитием радиоэлектронной промышленности все более широкое применение находит медь и ее сплавы. Однако низкая коррозионная стойкость медных сплавов затрудняет их применение из-за больших коррозионных потерь при эксплуатации, поэтому изделия на их основе нуждаются в высокоэффективной противокоррозионной защите с сохранением радиотехнических свойств.

В настоящее время конструкции из меди и ее сплавов защищают нанесением гальванических и лакокрасочных покрытий. Однако, при нанесении этих покрытий традиционными методами, в том числе, и методом электроосаждения, наблюдается неравномерность пленок по толщине, отсутствие их внутри разноразмерных каналов (размер каналов 2 ... 10 мм).

Одним из перспективных методов защиты подобных изделий от коррозии является автоосаждение полимерных покрытий. Сущность его заключается в погружении изделия в водоразбавляемую лакокрасочную композицию с последующим формированием олигомерных пленок при температурах 180°C и выше.

Первую лакокрасочную композицию для автоосаждения запатентовала американская фирма Amcheem Products в 1966 г. Она представляла собой кислый водный состав, содержащий диспергированные в воде частицы органического пленкообразующего, фториды и окислитель (перекись водорода или бихромат). Однако предложенная композиция апробирована в лабораторных условиях и применима только к стальным поверхностям. При погружении изделий в кислый раствор пленкообразователя протекает неуправляемый коррозионный процесс, что приводит к коагуляции автофорезной ванны и к получению неравномерных покрытий по толщине.

Исследованиями, проведенными ранее на кафедре Технологии композиционных материалов и полимерных покрытий, была разработана автофорезная композиция на основе карбоксилсодержащих олигомеров, наносимая на медно – цинковые сплавы. Однако и она имеет ряд недостатков:

- При переходе от сплава к сплаву возникает необходимость уточнения технологического процесса;
- Высокая температура отверждения полимерных покрытий ( $P_n$ ) негативно влияет на различные нагрузки, входящие в сборные конструкции из медных сплавов, вследствие чего изделия становятся непригодными в эксплуатации и требуют дорогостоящих ремонтных работ.

Исследования, связанные с разработкой новых лакокрасочных композиций обеспечивающих высокое качество  $P_n$  методом автоосаждения с более низкой температурой отверждения, являются весьма актуальными.

### **Целью настоящей работы является:**

- Разработка водоразбавляемого модификатора отверждения карбоксилсодержащих олигомеров, обеспечивающий отверждение  $P_n$  при температуре 120 – 140 °C;
- Исследование физико-химических закономерностей процесса автоосаждения карбоксилсодержащих материалов на поверхности медно-

цинковых сплавов и создание на этой основе автофорезной лакокрасочной композиции;

- Исследование факторов, влияющих на процесс автофоретического формирования полимерных покрытий;
- Разработка нового технологического процесса нанесения автофоретического защитного покрытия на многоканальные сборные конструкции из различных медно-цинковых сплавов.

**Научная новизна.** На основе кинетических, физико-химических, атомно-абсорбционных, потенциометрических, ИК - спектроскопических и др. исследований впервые установлены следующие научные факты:

- Показано влияние водоразбавляемого модификатора на процесс отверждения карбоксилсодержащего олигомера – лака КЧ – 0125;
- Исследован механизм автоосаждения водоразбавляемого карбоксилсодержащего олигомера на поверхности меди и ее сплавов.

**Практическая ценность.** Результатами исследований являются:

- Практическая оценка факторов, влияющих на процесс автоосаждения лакокрасочных материалов на изделия из меди и ее сплавов;
- Разработка надежного технологического процесса автоосаждения.

Разработанный технологический процесс автофоретического нанесения П<sub>11</sub> позволяет получать равномерные по толщине пленки, обладающие высокой адгезией и прочностью на удар к медно-цинковым поверхностям, с сохранением радиотехнических характеристик изделий в процессе прохождения высокочастотного тока. Изделия с автофоретическими полимерными покрытиями выдерживают испытания: в камерах солевого тумана более 7 суток и тропической влаги более 15 суток. Технологический процесс апробирован в производственных условиях и принят к внедрению для защиты от коррозии различных сложнопрофильных изделий из медно-цинковых сплавов.

**Автор защищает:**

- Синтез тройного акрилового сополимера, который служит модификатором отверждения карбоксилсодержащих олигомеров;
- Представление о механизме процесса автофоретического нанесения новой лакокрасочной композиции на поверхности медно-цинковых сплавов;
- Влияние акрилового сополимера на процесс формирования покрытий.
- Технологический процесс автофоретического нанесения полимерных покрытий на основе карбоксилсодержащего пленкообразователя на поверхности изделий радиотехнического назначения.

**Достоверность полученных результатов** базируется на использовании современных физико-химических методов исследования и высокой воспроизводимости экспериментальных данных в пределах заданной точности. Исследования проводились на приборах, прошедших метрологическую аттестацию. Оценка погрешности результатов исследований проводилась с использованием методов математической статистики.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на IVой конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах». Работа испытана в производственных условиях.

**Публикации.** По результатам работы опубликовано 4 статьи и тезисы доклада.

**Содержание и объем работы.** Диссертация изложена на 161 страницах, содержит 22 таблицы, 32 рисунка, 4 приложения и состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего в себя 115 источников.

### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение.** Обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы, ее научная новизна и практическая ценность, а также основные положения, выносимые на защиту.

**В 1-ой главе** (литературный обзор) проанализированы работы, посвященные модификаторам отверждения на основе акриловых сополимеров и работы, описывающие структуру водных растворов карбоксилсодержащих олигомеров. Рассмотрены современные научные представления о механизме автоосаждения водоразбавляемых полимерных материалов. Сформулированы задачи исследований.

### Глава 2 Объекты и методы исследований

При разработке водоразбавляемого модификатора отверждения использовались следующие мономеры: акриловая кислота (АК), метилметакрилат (ММА), бутилакрилат (БА).

В качестве объекта исследования для создания надежной лакокрасочной композиции взяли карбоксилсодержащий олигомер КЧ-0125.

Основные физико-химические характеристики лака КЧ-0125 представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические характеристики лака КЧ-0125

Пленкообразователь	Средняя числовая молекулярная масса	Сухой остаток, %	Вязкость по ВЗ-4, с	Кислотное число мг КОН/г
лак КЧ-0125	600	63 – 65	80 – 140	105 – 125

Выбор лака КЧ-0125 обусловлен тем, что пленки на его основе обладают высокой коррозионной стойкостью, а растворы стабильны в широком диапазоне рН. Олигомер КЧ-0125 – смесь поликислот, которая после нейтрализации аммиаком неограниченно разбавляется водой.

Исследования проводились на образцах из медно - цинковых сплавов Л-63, Л-82 и Л-95 размером 25 x 15. В качестве модельного электрода выбран высокомедистый сплав Л – 95.

Потенциометрические исследования проводились на потенциостате ПИ-50-1 с использованием цифрового катодного вольтметра Щ-300. Значения потенциалов измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Адсорбцию олигомера изучали на латунных образцах. Наличие на поверхности металла полимерных пленок определяли капельным методом. На испытуемую поверхность наносили 2-3 капли раствора, содержащего 25 мл

соляной кислоты, 3г бихромата калия и 75мл дистиллированной воды. Определяли время с момента нанесения капли до перехода ее цвета из оранжевого в темно-зеленый. Покрытия, выдерживавшие воздействие агрессивной среды более 25 минут (коррелируются с испытаниями в камерах солевого тумана и тропической влаги), считались доброкачественными.

ИК - спектры растворов лака КЧ-0125 и олигомерных пленок на их основе снимали на ИК - спектрофотометре SPECORD M80.

Скорость и степень отверждения полимерного покрытия устанавливали методом определения содержания гель-фракции с использованием аппарата Сокслета. В качестве растворителя использовали ацетон.

Качество автофорезного покрытия определяли по стандартным методикам, общепринятым в лакокрасочной промышленности: прочность на удар, твердость, пористость, коррозионная стойкость в камерах повышенной влажности и соляного тумана.

Исследования радиотехнических параметров проводились на макетах радиотехнических изделий по методике, разработанной в ОАО НИИП им.В.В.Тихомирова.

### Глава 3. Синтез акрилового модификатора отверждения карбоксилсодержащих олигомеров

Для составления рациональной рецептуры тройного сополимера, необходимо знание констант сополимеризации. При определении этих констант был использован метод Штрайхмана и Ванштейда, основанный на определении интегральной формы уравнений состава сополимера:

$$r_2 = \lg \frac{[M^{\circ 2}]}{[M2]} - \frac{1}{p} \lg \frac{1-p([M1]/[M2])}{1-p([M^{\circ 1}]/[M^{\circ 2}])} \bigg/ \lg \frac{[M^{\circ 1}]}{[M1]} + \lg \frac{1-p([M1]/[M2])}{1-p([M^{\circ 1}]/[M^{\circ 2}])}$$

где  $p = 1 - r_1 / 1 - r_2$ ;

$[M^{\circ 1}]$  и  $[M^{\circ 2}]$  - молярные концентрации мономеров в начальный момент;

$[M1]$  и  $[M2]$  - молярные концентрации в момент, когда отбиралась проба.

Исходя из констант сополимеризации, расчет которых приведен в диссертации, самым активным компонентом в этой системе является ММА, далее по активности следуют БА и АК. В связи с этим полимерная цепочка, образующегося сополимера в начальной стадии будет содержать больше ММА, а в конце синтеза БА и АК.

Дифференциальный состав образующегося сополимера рассчитывали по константам сополимеризации. Расчет производили по уравнению состава для трехкомпонентной системы. В уравнение подставлялись значения констант сополимеризации для систем: ММА – АК и АК – БА, а для системы ММА – БА из литературных данных ( $r''_1 = 1,54$ ,  $r''_2 = 0,50$  при  $60^{\circ}\text{C}$ ), а также молярные концентрации этих мономеров согласно рецептуры. Состав образующегося сополимера в процессе синтеза, рассчитывался путем решений уравнений состава на основании концентрации мономеров в реакционной системе.

Путем решений уравнений состава рассчитывался состав образующегося сополимера при различных соотношениях мономеров в реакционной системе при разной глубине сополимеризации. Данные расчетов представленные на рис. 1 дают

наглядное представление об изменении дифференциального состава в процессе синтеза.

Вначале сополимер содержит в 1,4 раза больше ММА, чем в исходной смеси мономеров. По мере протекания синтеза содержание ММА в сополимере

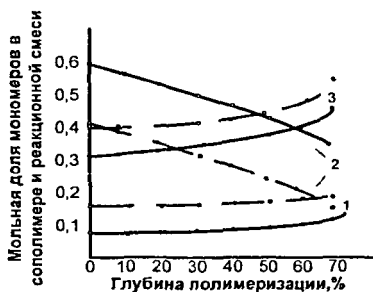


Рис. 1 Изменение

дифференциального состава сополимера и смеси мономеров в процессе синтеза. 1 – АК; 2 – ММА; 3 – БА.

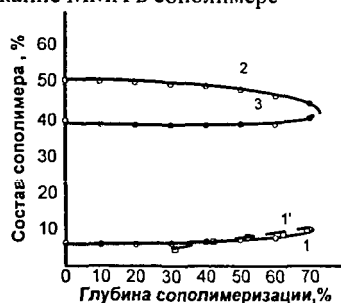


Рис. 2 Интегральные кривые

изменения состава сополимера. 1 – АК; 1' – экспериментальная кривая для АК; 2 – ММА; 3 – БА.

непрерывно уменьшается и повышается содержание АК и БА, причем изменение содержания АК и БА происходит практически одинаково. Следовательно, для получения сополимера с постоянным составом необходимо регулировать дозировку лишь одного компонента – ММА.

Так как проверить экспериментально дифференциальные кривые было трудно, то на их основе были рассчитаны интегральные кривые изменения сополимера по составу в процессе синтеза (рис. 2). При этом количество прореагировавшего компонента считали пропорционально площади, ограниченной дифференциальной кривой. В связи с тем, что мы имели возможность экспериментально проверить интегральную кривую только для одного компонента АК, интегральный состав рассчитывали в массовых процентах.

Для экспериментальной проверки расчетных данных, по которым строилась интегральная кривая для АК, был проведен синтез тройного акрилового сополимера по методике, описанной в диссертации. По мере протекания синтеза отбирались пробы реакционной смеси через каждые 30 мин. Сополимер выделялся, высушивался и анализировался на содержание АК (по кислотному числу).

На основании полученных данных была построена кривая зависимости содержания АК в сополимере от глубины сополимеризации (рис. 2 кривая 1'), которая почти совпадает с теоретически рассчитанной кривой. Это свидетельствует о правильности определения констант сополимеризации. Для придания гидрофильности сополимеру в качестве нейтрализатора было опробовано ряд щелочных агентов аммонийного ряда: аммиак, диэтиламин, триэтиламин, моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), триэтаноламин (ТЭА), полиэтиленполиамины (ПЭПА). С учетом технологичности и качества

покрытий был выбран ДЭА. Таким образом, на основании приведенных выше данных разработан водоразбавляемый тройной акриловый сополимер, при модификации которым лака КЧ-0125 снижается температура отверждения и улучшается качество автофорезных покрытий.

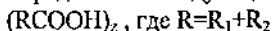
#### **Глава 4. Физико-механические закономерности образования автоосажденного олигомерного покрытия на сплавах Л - 95, Л - 63**

##### ***§ 4.1. Коррозионное поведение медно – цинковых сплавов в водных растворах олигомера КЧ – 0125***

Для исследования механизма автоосаждения было изучено коррозионное поведение медно – цинковых сплавов в растворах модифицированного лака КЧ – 0125 с использованием диаграмм Эвонса.

Согласно современным представлениям водные растворы карбоксилсодержащих пленкообразователей подобно ионогенным поверхностно-активным веществам (ПАВ) являются обратимыми и термодинамически равновесными системами.

В ранних работах, посвященных автофоретическому формированию пленок из 10-30%-ных мицеллярных растворов на медно – цинковых сплавах показано, что водоразбавляемый карбоксилсодержащий пленкообразователь КЧ-0125 можно представить следующим образом:



$R_1$  – макромолекула маленинизированного полибутадиена;

$R_2$  – макромолекула фенолоформальдегидной смолы.

Таким образом, при введении модификатора и аммиака формула принимает следующий вид:



где:  $R$  – полирадикал;  $NH_4^+$  – катион нейтрализатора;  $m$  – число молекул пленкообразователя в ядре мицеллы;  $na$  – число потенциалопределяющих ионов в ядре мицеллы;  $na-x$  – число противоионов в непосредственной близости от ядра;  $a$  – число функциональных групп в молекуле олигомера

$(1 - 3)$ ;  $x$  – число противоионов в диффузионной области.  $\text{Mod}$  – модификатор.

В связи с тем, что латунь представляет собой медно – цинковый сплав, то при погружении в 20% водный раствор лака КЧ-0125 цинк выступает в качестве анодных участков, а медь в качестве катодных участков коррозионного элемента. Для оценки протекающих процессов на границе медного сплава и водного раствора лака были проведены адсорбционные, гравиметрические и потенциометрические исследования и выявлены с точки зрения термодинамики какие химические и электрохимические процессы протекают на границы раздела двух фаз с использованием диаграмм Пурбэ.

Учитывая мицеллярную структуру водных карбоксилсодержащих растворов и термодинамическое состояние металла при pH 6 – 8, наиболее предпочтительным является то обстоятельство, что цинк в широкой области потенциалов от -1,0 до +1,0 В находится в области коррозии. Проведение исследования зависимостей потенциалов электродов от плотности тока в замкнутой модельной системе Zn – Cu свидетельствует о том, что максимальная плотность тока коррозии достигается при установлении равновесия между анодным и катодным процессами которые



показаны на диаграммах Эванса (рис 3). Изменения pH и состава электролита вызывают изменения стационарного потенциала и токового показателя коррозии.

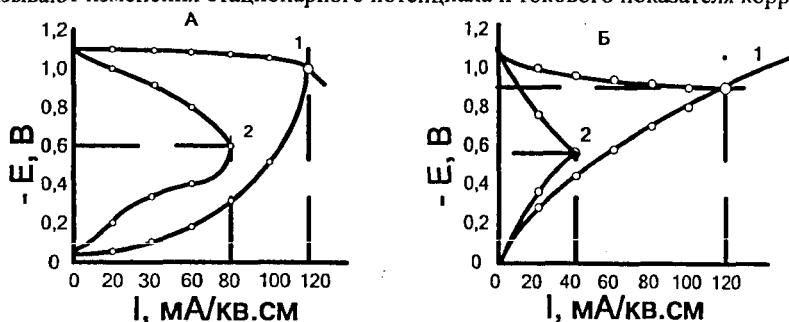


Рис.3. Коррозионные диаграммы для модельного электрохимического элемента Zn – Cu при различных значениях pH водного раствора: А – pH = 8; Б – pH = 6,5; 1 – фоновые растворы; 2 – растворы, лака КЧ – 0125.

Как видно из рис. 3, (кривые 1) при различных значениях pH фонового раствора стационарный потенциал и максимальный ток коррозии практически не меняются. Контролирующим фактором коррозии в этих случаях является катодный процесс восстановления молекул кислорода (медный электрод). Анодный же процесс (цинковый электрод) протекает практически без поляризации и абсолютная величина тока коррозии соизмерима с величинами анодного растворения металла. При переходе от фоновых растворов к полимерным (рис. 3, кривые 2) наблюдается торможение как катодного, так и анодного процесса и смещение потенциала в более положительную сторону.

Таким образом, приведенные выше данные позволили нам описать механизм процесса автоосаждения лака КЧ-0125.

#### § 4.2. Механизм автоосаждения

Сопоставив данные, можно предположить, что физико-химическое образование покрытий происходит по следующему механизму:

1. Миграция и ориентация: первая стадия начинается с миграции отрицательно заряженных мицелл к твердой поверхности, их ориентации полярными группами по отношению к полярным группам оксида металла;
2. Адсорбция: При погружении латунных образцов в олигомерные растворы модифицированного лака КЧ-0125 наблюдается образование адсорбционной пленки (рис. 4).

Из коррозионных диаграмм следует, что адсорбция протекает под током соизмеримым с анодным растворением цинковой составляющей.

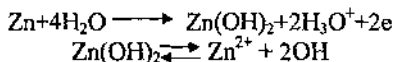
Экспериментальные кривые были проверены на их соответствие адсорбционным уравнениям Ленгмюра, Темкина и Фрейндлиха, что выявило возможность разделения этих кривых на три участка в исследуемой области концентраций растворов и описание первых и вторых участков по отдельности уравнением Ленгмюра. На основании полученных данных по адсорбции модифицированного



Рис. 4 Изотермы адсорбции композиции на основе лака КЧ-0125 и АС (нейтрализованный ДЭА) на медно-цинковых сплавах при различных значениях pH

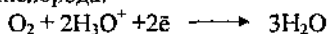
лака КЧ-0125 на латуни рассчитаны толщины адсорбционных слоев и эффективные площадки, занимаемые одной молекулой. Из расчетов следует, что толщина адсорбционных слоев уменьшается с увеличением щелочности раствора в интервале pH = 6,5...9.

3. Закрепление: в результате электрохимических процессов происходит закрепление адсорбционной пленки связанной с образованием гидроксида цинка по реакции:

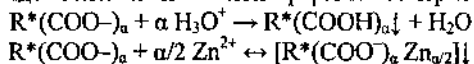


Протекание данной реакции подтверждается фотокolorиметрическими исследованиями наличия «солевой» формы цинка в покрытиях, количество которого составляет 44% от общей массы пленки;

4. Регенерация: в результате вышеприведенных реакций генерируются ионы гидроксония ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Соответственно на катодных участках осуществляется процесс восстановления кислорода:



Исходя из вышеизложенного, коагулянтами выступают ионы цинка и гидроксония, которые атакуют подходящие к поверхности сплава полиионы и на нем образуются в виде «солевой» и «кислой» форм олигомерное покрытие:

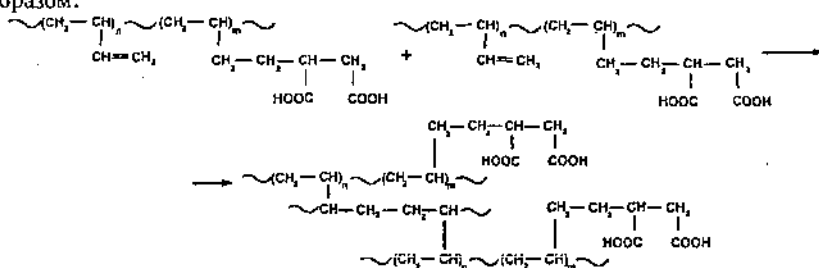


Протекание данных реакций обосновано данными кислотных чисел. Результаты определения кислотных чисел говорят о том, что процесс автоосаждения на 44% идет по механизму «солевой» формы и 56% по механизму «кислой» формы, так как кислотное число снятых пленок составляет 58,2 мгКОН/г, а лака КЧ-0125 – 114 мгКОН/г.

#### § 4.3. Влияние акрилового сополимера на автофоретическое формирование покрытий

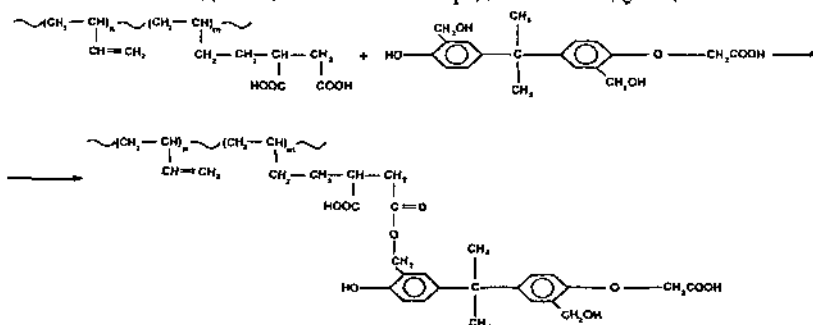
Пленкообразование лакокрасочных материалов может осуществляться: в результате физических, химических, либо одновременное протекание и физических, и химических процессов. Так как олигомер КЧ – 0125 представляет собой смесь маленизированной полибутадиена и феноло-формальдегидной смолы, а в качестве растворителя применяется вода, то отверждение протекает по смешанному механизму. Причем полибутадиеновая составляющая отверждается путем полимеризации на поверхности субстрата.

Механизм процесса полимеризации можно представить следующим образом:



Отверждение Феноло-формальдегидной составляющей осуществляется путем поликонденсации по метилольвым группам, с выделением низкомолекулярного продукта, вследствие чего образуется трехмерная структура. Однако процесс поликонденсации фенолоформальдегидной составляющей на поверхности субстрата в нейтральной среде значительно затруднен. Для осуществления этого процесса в технологически приемлемый период требуются повышенные температуры (160 ... 180 °С).

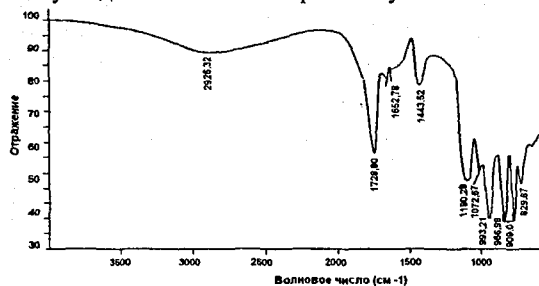
Механизм поликонденсации может быть представлен следующей схемой:



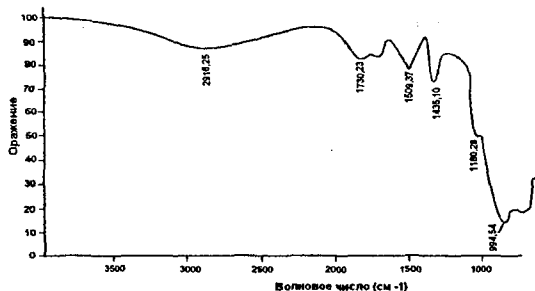
Акриловый сополимер может оказывать влияние на ускорение процесса пленкообразования и снижение температуры отверждения, о чем свидетельствуют теоретические данные.

Положительное влияние акрилового сополимера (АС) на автоосаждение лаковых композиций обусловлено взаимодействием между АС и лаком КЧ-0125. Исследование ИК - спектров пленок, полученных отверждением при температуре 120 – 130 °С в течение 45 минут, показали, что пленки на основе лака КЧ – 0125 (без добавления АС) в данных условиях практически не отверждаются. Это подтверждается наличием остаточных двойных связей на уровне исходного лака КЧ – 0125 и проверки пленки «на отлип». Пленки на основе лака КЧ – 0125 модифицированного АС при этих же условиях отверждаются с образованием сшитой трехмерной структуры, что подтверждается отсутствием двойных связей. На рис. 5 и 6 представлены ИК спектры покрытий на основе лака КЧ – 0125 и лака КЧ – 0125 с добавлением АС соответственно. По изменению пиков в области волнового числа 1800...1700 см<sup>-1</sup> (рис. 6) можно судить о том, что в случае

добавления АС при одинаковых условиях отверждение пленки протекает значительно быстрее. Ввиду того, что в состав АС в качестве основного компонента входит ММА, который в большинстве реакций деполимеризации индуцированными физическими агентами протекает по свободно-радикальному механизму с образованием активных радикалов. Такой радикал может или соединиться, или диспропорционировать с другими такими же радикалами или с другими макромолекулами. В результате этих процессов образующиеся радикалы атакуют двойные связи макромолекулы.



**Рис. 5**  
ИК спектры покрытий  
отвержденного  
лака КЧ - 0125



**Рис. 6**  
ИК спектры покрытий  
отвержденного  
модифицированного  
лака КЧ - 0125

При добавлении АС наряду с полимеризационными процессами в этих условиях протекают процессы поликонденсации, связанные с наличием акриловых эфиров низших спиртов, а также метилольных групп фенолоформальдегидной смолы. Линейный акриловый сополимер взаимодействует с фенолоформальдегидной смолой с образованием структуры типа резит по механизму поликонденсации путем переэтерификации сложных эфиров низших спиртов акриловых и метакриловых звеньев с получением сложных эфиров более высококипящего компонента, содержащего гидроксильные и метилольные группы фенолоформальдегидной смолы. Этот процесс протекает значительно быстрее полимеризации бутадиеновых олигомеров. Экспериментально это влияние подтверждается при определении скорости и степени отверждения лаковых покрытий, для чего использовали метод определения содержания гель-фракции. Данные эксперимента приведены на рис. 7.

При введении АС наблюдается рост гель – фракций и снижается время отверждения.

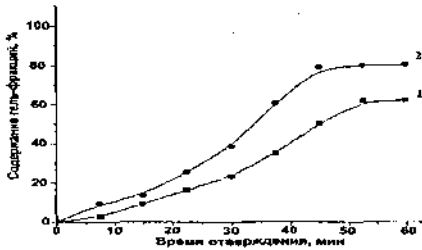
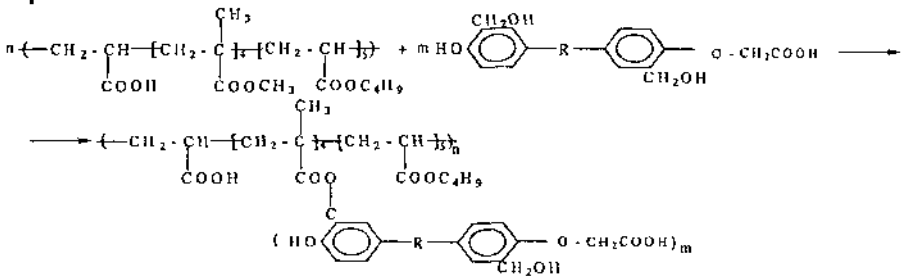


Рис. 7. Зависимость содержания  
гель-фракции в пленке от  
продолжительности отверждения  
при 120...130° С:  
1 – лак КЧ – 0125,  
2 – лак КЧ – 0125 с добавлением  
АС.

Механизм процесса поликонденсации можно представить следующим образом:



## Глава 5. Разработка надежной автофорезной композиции

### § 5.1. Факторы, влияющие на образование качественных покрытий

При автоосаждении лакокрасочных материалов на медно-цинковые изделия большое влияние оказывает подготовка поверхности перед нанесением автофорезных покрытий. Цель подготовки поверхности – удаление с поверхности любых загрязнений и наслоений, мешающих непосредственному контакту покрытия с металлом, создание пассивных слоев, направленных на изменение потенциала на поверхности медно – цинковых сплавов и увеличение адсорбции олигомера КЧ – 0125. Лучшие результаты по противокоррозионной стойкости автоосажденных покрытий были получены после подготовки поверхности, по схеме, представленной в диссертации.

На основании анализа коррозионных диаграмм Пурбэ и экспериментальных данных основными факторами, влияющими на процесс автоосаждения, являются:

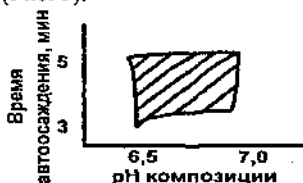
- pH автофорезной композиции;
- продолжительность автоосаждения;
- концентрация олигомеров в композиции (КЧ – 0125 и АС).

Границы интервала pH композиции определялись с одной стороны неустойчивостью лакокрасочной композиции, приводящей к оседанию лака в объеме ванны и получению неравномерных олигомерных осадков, а с другой – подрастворением образующегося гелеобразного покрытия, приводящие к получению тонких пленок с пониженной коррозионной стойкостью.

Из рис. 8 следует, что область качественных покрытий лежит в интервале pH 6,5 – 7,0.

Большое влияние на процесс оказывает и продолжительность автофоретического осаждения олигомерного покрытия. При продолжительности процесса более 5 минут имеет место снижение стойкости покрытия к воздействию агрессивных растворов. При увеличении времени процесса, в результате

выравнивания концентраций ионов  $H_3O^+$  вблизи поверхности изделий и в объеме раствора, наблюдается обратный процесс подрастворения образовавшегося покрытия. При уменьшении процесса менее 3 минут получают тонкие покрытия (Рис. 9).



**Рис.8. Диаграмма продолжительности автофореза – pH композиции. Заштрихованные области получения доброкачественных покрытий.**

**Рис.9. Диаграмма продолжительности автофореза – концентрация олигомера. Заштрихованные области получения доброкачественных покрытий**

Исследование зависимости коррозионной стойкости, физико-механических свойств, блеска покрытий от концентрации и времени процесса позволили нам определить области получения доброкачественных покрытий. Причем применение высококонцентрированных растворов (более 220г/л) нецелесообразно, так как приходится чаще корректировать лакокрасочную композицию по главному компоненту (пленкообразователю), и их использование приводит к получению неравномерных, «шагренистых» покрытий. При малых концентрациях, меньших 170 г/л, наблюдается образование тонких пленок с пониженной стойкостью к агрессивным растворам. Оптимальной концентрацией лака КЧ – 0125 можно считать 170-220 г/л, а оптимальной концентрацией АС – 20-40 г/л.

## **Глава 6. Разработка технологии автоосаждения модифицированного лака КЧ – 0125 на медно – цинковые изделия**

### ***§ 6.1 Технологический процесс автоосаждения модифицированного лака КЧ – 0125 на медно-цинковые поверхности***

На основании вышеприведенных исследований разработана технология получения защитно-декоративных покрытий на меди и ее сплавах:

1. Подготовка поверхности перед нанесением лакокрасочного покрытия, которая включает в себя следующие операции:

Обезжиривание в органических растворителях → Химическое обезжиривание → Промывка водопроводной водой → Травление – Пассивация → Промывка обессоленной водой;

2. Получение полимерного покрытия:

Автоосаждение → Закрепление → Промывка водопроводной водой → Отверждение.

### ***§ 6.2 Производственные испытания образцов с проверкой радиотехнических параметров***

Покрытия были испытаны на образцах, представляющих собой фрагменты изделий с гладкой внутренней поверхностью и с множеством паяных индуктивных штырей, мельчайших отверстий и диафрагм.

Полимерные покрытия выдерживали климатические испытания с проверкой радиотехнических параметров.

Полимерная пленка после всех этих испытаний осталась ровной и блестящей, вздутий и отслаивания не обнаружено. После каждого вида испытаний проводилось измерение радиотехнических характеристик.

В таблице 2 приведены основные физико-механические свойства автофорезных полимерных пленок полученных на основе модифицированного лака КЧ – 0125.

Таблица 2

Физико-механические и защитные свойства полимерных покрытий

Показатели	Численное значение
Адгезия	1
Солестойкость	более 700ч
Тропикостойкость	более 700ч
Толщина	2...5 мкм
Твердость по "карандашу"	T-2T
Прочность на удар	50кгс см
Внешний вид	ровные, блестящие
«шпг-over»	более 2-х циклов

Таким образом, высокие защитные свойства разработанных автофорезных покрытий позволяют использовать предложенную технологию защиты латунных сплавов во многих отраслях промышленности.

При внедрении разработанной лакокрасочной композиции в промышленное производство, можно отметить следующие положительные результаты:

- Процесс автофоретического нанесения в отличие от электроосаждения проводится без затрат электроэнергии, что приведет к значительной ее экономии;
- Получать покрытия с высоким качеством, плотностью, равномерностью, хорошей адгезией и высокими защитными свойствами;
- Обеспечить защиту изделий самых сложных конструкций;
- Позволяет значительно сократить производственные площади цехов и участков, а также уменьшить потери лакокрасочного материала и улучшить условия труда;
- Разработанная лакокрасочная композиция для автофореза способна отверждаться при температурах не выше 140°C, что позволяет снизить энергетические затраты при формировании полимерного покрытия.

### ВЫВОДЫ

1. Разработан водоразбавляемый модификатор отверждения – тройной акриловый сополимер, позволяющий практически снизить температуру отверждения покрытий со 180°C до 120 – 140°C, что подтверждается актом производственных испытаний на ЧХПО им. З.С. Цахилова;
2. Изучены физико-химические закономерности образования олигомерного покрытия, которое происходит по смешенному механизму с образованием «кислой» и «солевой «форм»;
3. На основе модифицированного карбоксилсодержащего олигомера – лака КЧ-0125 разработана надежная лакокрасочная композиция для автофоретического нанесения антикоррозионных покрытий;
4. Установлено, что на автофоретическое нанесение композиции на основе модифицированного лака КЧ – 0125 влияет ряд факторов: рН автофорезной

МК

ванны, продолжительность автоосаждения, концентрация пленкообразователя, а также количество модификатора;

5. Впервые создана технология автоосаждения полимерного покрытия, эксплуатируемого в различных климатических условиях, которая была апробирована и принята к внедрению на ОАО НИИ Приборостроения им. В.В. Тихомирова, а также подана заявка на изобретение № 2009112088 (приоритет от 01.04.09 г). Изделия с автофоретическими полимерными покрытиями выдерживают испытания: в камерах солевого тумана более 7 суток и тропической влаги более 15 суток;

6. Показано, что автофорезные покрытия не влияют на радиотехнические показатели;

7. Впервые разработано аппаратное оформление технологического процесса автоосаждения в условиях промышленного производства для защиты сложнопольных конструкций из меди и ее сплавов с учетом требований безопасности, производственной санитарии и экологичности процесса.

**Основные положения диссертации отражены в следующих публикациях:**

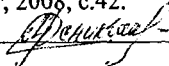
1. Симунова С.С. Автофоретическое формирование полимерных покрытий на поверхности меди и ее сплавов/ С.С. Симунова, М.О. Месник, Е.А. Павлов В.К. Горшков//Изв. Вузов. Химия хим. Технол.-2008.-т.51, № 3. - с. 69-71.

2. Павлов Е.А. Разработка акрилового катализатора отверждения для лакокрасочных композиций// Е.А. Павлов, М.О. Месник, В.К. Горшков//Изв. Вузов. Химия хим. Технол.-2009.- т.52, № 2. - с. 100-103.

3. Месник М.О. Формирование защитного полимерного покрытия на основе лака КЧ – 0125 и акрилового сополимера, полученного методом автофоретического осаждения/ М.О. Месник, В.К. Горшков, Е.А. Павлов, С.С. Симунова //Изв. Вузов. Химия хим. Технол.-2009.- т.52, № 8. - с. 79-81.

4. Горшков В.К. Технология автоосаждения карбоксилсодержащих композиционных материалов на поверхности латуни/ В.К. Горшков, М.О. Месник, Е.А.Павлов, // Изв. Вузов. Химия хим. Технол.-2009.-т.52, № 7. - с. 132-133.

5. Месник М.О. Формирование защитных полимерных покрытий на поверхности медно-цинковых сплавов методом автоосаждения/ М.О. Месник, Е.А. Павлов//Труды IV конференции молодых ученых «Современные проблемы науке о полимерах: Тез. докл. – Санкт - Петербург, 2008, с.42.

Ответственный за выпуск  - Месник М.О.

Подписано в печать 16.09.2009. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.  
Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 1,03. Тираж 80 экз. Заказ 1772

ГОУ ВПО Ивановский государственный  
химико-технологический университет

Отпечатано на полиграфическом оборудовании  
кафедры экономики и финансов ГОУ ВПО «ИГХТУ»

153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7