

УДК 541.13 : 547.921.6

ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ ПРИ АНОДНОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ВОДОРАЗБАВЛЯЕМЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ СИСТЕМ

П. И. Зубов, И. А. Крылова

Изложены физико-химические основы формирования полимерных покрытий при электроосаждении водоразбавляемых композиций на основе карбоксилсодержащих олигомерных электролитов. Рассмотрен механизм образования осадка на аноде и процессы пленкообразования на различных металлических подложках.

Обсуждено влияние состава системы и условий нанесения на механизм электроосаждения и свойства покрытий. Показано, что электроосаждение — один из путей создания упорядоченной структуры при формировании полимерных покрытий, обеспечивающей более быстрое протекание релаксационных процессов.

Библиография — 104 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2240
II. Закономерности образования покрытия при электроосаждении водорастворимых пленкообразователей	2241
III. Механизм электроосаждения пигментной части водоразбавляемых лакокрасочных материалов	2251
IV. Влияние условий электроосаждения на процесс образования осадка на аноде и свойства покрытий	2254

1. ВВЕДЕНИЕ

Лакокрасочные покрытия — это тонкие полимерные пленки, адгезивно связанные с подложкой. Механизм их формирования включает образование локальных связей между активными группами полимерных молекул и поверхностью подложки. В результате замедляются релаксационные процессы и возникают внутренние напряжения, которые снижают долговечность покрытий. Скорость релаксационных процессов и величина напряжений зависят от конформации макромолекул в растворе, от характера возникающих в покрытии на определенной стадии их формирования надмолекулярных структур, а также от числа и природы связей между ними.

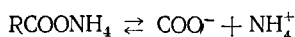
В данном обзоре рассматривается процесс формирования покрытий из водоразбавляемых лакокрасочных материалов на основе водорастворимых олигомерных электролитов при нанесении их на подложку электроосаждением^{1, 2}. Это новый способ окраски, появившийся в начале 60-х годов как специальный метод нанесения на металл водных лакокрасочных систем³⁻⁹, применение которых до этого было весьма ограниченным из-за трудностей переработки их в покрытие в связи со спецификой воды как растворителя. Особенность этого способа окраски в отличие от традиционных методов, основанных на испарении растворителей, состоит в том, что формирование покрытий происходит в две стадии. Сначала в поле постоянного электрического тока происходит образование водо-

нерастворимого осадка на аноде, которым служит окрашиваемое изделие, а далее в процессе термоотверждения образуется трехмерная сетка из практически обезвоженной олигомерной системы. В обзоре рассматривается механизм протекающих при этом процессов.

II. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПОКРЫТИЯ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЕЙ

1. Образование осадка на аноде

Пленкообразователи, используемые в качестве связующих лакокрасочных материалов для электроосаждения, представляют собой водорастворимые карбоксилсодержащие олигомерные электролиты. Их кислотная форма слабо диссоциирована; после нейтрализации карбоксильных групп органическими аминами (аммиаком) они становятся водорастворимыми, способными к диссоциации по схеме⁷:



Здесь RCOO^- — пленкообразующая часть, переведенная в анионную форму. Дифильная структура молекул исследуемых пленкообразователей позволяет сравнить их с совокупностью низкомолекулярных поверхностноактивных веществ, гидрофобная часть которых представляет собой цепь полимера (олигомера), а гидрофильная — группы COOH .

На основании данных о поверхностном натяжении, электропроводности, светорассеянии водных растворов ряда пленкообразователей в зависимости от концентрации установлено¹⁰, что водные растворы нейтрализованных пленкообразователей при используемой для электроосаждения концентрации (6—10%) представляют собой либо мицеллярные растворы, содержащие наряду с отдельными ионами ионизированные мицеллы, либо полиэлектролиты, в которых в соответствии с константой диссоциации находятся в равновесии нейтральные молекулы (их ассоциаты) и ионы. На первом этапе развития метода окраски электроосаждением механизм образования на аноде осадков из таких систем был неясен.

Имеется большое количество работ, относящихся к этому периоду и содержащих общие предположения о механизме процесса, сделанные по аналогии с гальваническими процессами, а также с электрофоретическим процессом образования покрытий¹¹⁻¹⁹. Следовало ожидать, что выделение на аноде полимерной фазы из раствора карбоксилсодержащего полиэлектролита связано с электрохимическими процессами, протекающими в приэлектродном пространстве под действием электрического тока.

Анодные процессы в водной среде на ряде металлов хорошо изучены²⁰⁻²²; в случае пассивирующихся металлов — это анодное растворение:



а в случае пассивирующихся металлов, а также инертных электродов типа Pt и графита — это реакция разряда воды:

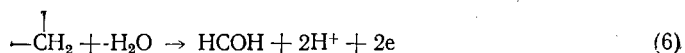
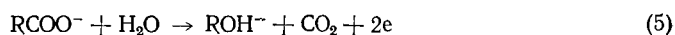
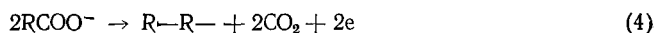


При высоких значениях pH вместо реакции (2), которая может протекать в растворах с $\text{pH} \leq 11,5$, имеет место реакция разряда гидроксиль-

НЫХ ИОНОВ:



Помимо реакций (1)—(3) на аноде при электроосаждении водорастворимых пленкообразователей могут идти и другие электрохимические процессы — анодное окисление металла (например, при окраске алюминия), а также реакции декарбоксилирования и окисления органических молекул:



По мнению авторов работы²³, образование осадка на аноде в условиях электроосаждения происходит в результате электрохимического разряда анионов пленкообразователя, связанного с декарбоксилированием типа синтеза Кольбе в соответствии с реакцией (4).

Бек^{24, 25} рассчитал изменение концентрации ионов водорода в анодном пространстве при электроосаждении водорастворимых олигомеров. В случае электроосаждения из раствора с $\text{pH}=8$ при плотности тока $2,5 \text{ мА/см}^2$ значение pH в анодном пространстве снижается до 2; что соответствует (или ниже) pH , при котором в случае большинства используемых для электроосаждения водорастворимых пленкообразователей анионного типа образуются осадки.

В работах^{27-30, 44} для выяснения механизма образования осадка на аноде при электроосаждении водорастворимых пленкообразователей (на примере смолы ВБФС-4, масла ВМЛ, резидрола и водорастворимых акриловых карбоксилсодержащих пленкообразователей) методом ИК-спектроскопии проведен анализ химического состава электроосажденной на анодах из различных металлов пленки (до термоотверждения). Установлено, что при электроосаждении исследуемых пленкообразователей на аноды из таких металлов, как медь, кадмий, цинк, образуются преимущественно соли связующих, а при электроосаждении на нерастворимые аноды и на сталь — главным образом кислотная их форма. Образование кислотной формы пленкообразователей происходит в результате их взаимодействия с H^+ -ионами, образующимися в анодном пространстве за счет протекания реакции (2), а образование солевой формы связано с протеканием реакции (1). Обнаружено, что стальной анод в процессе электроосаждения растворяется со скоростью $0,25$ и $0,18 \text{ г/м}^2 \cdot \text{мин}$, при электроосаждении эмали ФЛ-149Э и грунтовок ФЛ-093 соответственно. Химическим анализом установлено наличие железа в электроосажденных пленках. Рентгенографический анализ показал, что термоотвержденное покрытие содержит железо не в виде продуктов взаимодействия с пленкообразователем, а в форме окислов Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . Вероятно, окислы образовались при сушке из гидроокисей, в виде которых железо осаждалось на аноде.

Высказано предположение²⁷, что различие в механизме электроосаждения на анодах разной природы объясняется различной растворимостью солевых и кислотных форм пленкообразователей, с одной стороны, и гидроокисей металла подложки — с другой. В соответствии со значениями произведения растворимости (ПР) гидроокисей, легче всего происходит осаждение гидроокиси железа ($\text{ПР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3,8 \cdot 10^{-38}$), а труднее всего — осаждение гидроокиси цинка ($\text{ПР}_{\text{Zn}(\text{OH})_2} = 5 \cdot 10^{-7}$). Концент-

рация ионов металла у медного, кадмиевого, цинкового и других анодов достаточна для осаждения связующих в солевой форме. Следует отметить, что процесс электроосаждения масла ВМЛ и резидрола сопровождается частичным окислением двойных связей, о чем свидетельствует уменьшение (вплоть до полного исчезновения) полос при 3020 и 997 см^{-1} в спектрах полученных электроосаждением пленок.

При электроосаждении акриловых пленкообразователей²⁸⁻³⁰ образование осадка на стальном аноде происходит за счет взаимодействия пленкообразователя как с водородными, так и с металлическими ионами, образующимися при анодном растворении электрода. Если проводить процесс электроосаждения на стальной анод в течение продолжительного времени (>3 мин), то и в случае резидрола наблюдается присутствие в составе осадка некоторого количества солевой формы, что связано со вторичным взаимодействием между образующейся кислотой формы пленкообразователя и присутствующими в пленке гидроокисями металла.

Таким образом, механизм образования осадка на аноде (в виде кислотной или солевой формы пленкообразователя) зависит от природы металла окрашиваемой поверхности, от химического состава пленкообразователя и от условий проведения процесса электроосаждения (т. е. определяется растворимостью кислотной или солевой формы пленкообразователя в данных условиях электроосаждения). Механизм электроосаждения состоит в потере пленкообразователем растворимости в анодном пространстве при взаимодействии с водородными или металлическими ионами, образующимися за счет первичных электрохимических реакций электролиза воды и анодного растворения металла. Реакции (4) могут протекать только на нерастворимых анодах при строго определенных температуре и давлении³¹. Электрохимический разряд пленкообразователя играет незначительную роль. К тому же разряд ионов на поверхности анода должен был бы сразу прекратиться после выделения мономолекулярного органического слоя, не обладающего электронной проводимостью, что не подтверждается наблюдением за ростом толщины покрытия.

В результате анализа состава выделяющегося на аноде газа³²⁻³⁴, а также определения области потенциалов электрода³⁵⁻³⁸, при которых происходит электроосаждение, установлено, что в основном ток тратится на протекание реакций (1) — (3). К второстепенным реакциям можно отнести и частичное окисление на аноде аминов, импульзуемых в качестве нейтрализаторов пленкообразователей^{32, 36}. Этот механизм процесса образования осадка на аноде хорошо согласуется с фундаментальными электрохимическими исследованиями электроосаждения карбоксилсодержащих полиэлектролитов, выполненными в последние годы³⁵⁻³⁸. В соответствии с этими данными установлено, что при электроосаждении полиэлектролитов на сталь, а также на фосфатированную сталь, основной электродной реакцией в отсутствие активаторов анодного растворения является выделение кислорода за счет разряда молекул воды; наряду с этим может идти окисление связующего, что также приводит к образованию ионов H^+ в прианодном слое.

Так как при электроосаждении применяется перемешивание, ванну с рабочим раствором можно рассматривать как емкость с постоянной концентрацией³⁶. Разность концентраций наблюдается лишь на границе фаз, где имеется «прилипший» к электроду двойной диффузионный слой (слой Нернста). В этом квазистационарном слое частицы транспортируются благодаря диффузии, которая возникает за счет градиента концентрации, обусловленного разрядом ионов на электроде и перемеще-

нием протонов к катоду, а также миграцией ионов под влиянием электрических сил. Рассчитано³⁶, что толщина прианодного слоя водородных ионов составляет 10^{-2} см. Пленкообразователь при взаимодействии в прианодном слое с ионами-осадителями теряет водорастворимость. Выделившиеся на аноде осадки представляют собой высококонцентрированные двухфазные системы. Это коллоидные структуры, состоящие из частиц глобулярного типа, размер которых колеблется от 0,1 до не-

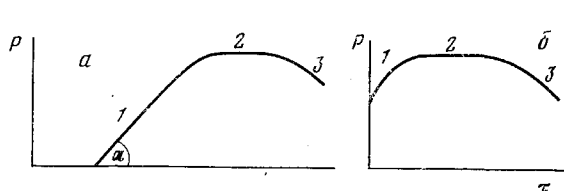


Рис. 1. Схематическое изображение зависимости привеса осадка на аноде P (от продолжительности процесса) τ ^{7, 29, 41} при режимах: $a - i = \text{const}$; $b - u = \text{const}$

скольких сотых мкм, в зависимости от типа пленкообразователя и условий проведения процесса^{39, 40}.

Процесс электроосаждения осуществляется из относительно разбавленной среды (6—15%), однако электроосажденные осадки представляют собой высококонцентрированные системы. Сухой остаток электроосажденных пленок составляет 94—98%, и условия электроосаждения очень незначительно влияют на его величину^{36, 39, 40}. Существующее долгое время предположение об определяющей роли электроосмоса в механизме дегидратации анодных осадков не подтвердило при вычислении из электрохимических уравнений степени электроосмотического обезвоживания³⁶, хотя безусловно электроосмос имеет место. Поскольку система при образовании осадка проходит через метастабильное состояние, удаление воды, очевидно, осуществляется также за счет синерезиса. Обезвоживание осадка происходит и вследствие разложения воды, находящейся в диффузионном слое вблизи анода³⁶; выделяющиеся протоны транспортируются через пленку благодаря диффузии и миграции. В соответствии с точкой зрения Бека³⁶, фиксированные в осадке отрицательные ионы пленкообразователя могут рассматриваться связанными с подвижными протонами, как это имеет место в слабокислотных ионообменных смолах; протоны выталкиваются на поверхность пленки, что обеспечивает увеличение ее толщины.

При проведении процесса в режиме постоянной плотности тока (гальваностатический режим) скорость электроосаждения выражается прибавлением веса осадка на аноде в единицу времени. Общий вид экспериментальной зависимости привеса осадка от времени для ряда пленкообразователей^{36, 38, 39} представлен на рис. 1, а. Эта зависимость на участке 1 (рис. 1, а) выражается прямой линией, не проходящей через начало координат. Индукционный период в начале процесса, когда покрытие не образуется, необходим для создания в анодном пространстве такой концентрации ионов H^+ или M^+ , которая достаточна для осаждения пленкообразователя. Величины индукционного периода и $\text{tg } \alpha$ зависят от природы пленкообразователя и от условий проведения процесса. Для одного и того же пленкообразователя в ванне без перемешивания имеет место качественная зависимость продолжительности индукционного периода от обратной величины квадрата плотности тока. Теоретически один грамм-эквивалент выделяющихся при электрохимической реакции ионов-осадителей должен нейтрализовать один грамм-эквивалент макроанионов. Таким образом,

$$q = 5,6 \cdot 10^6 / \text{к. ч.} \cdot a \cdot F \quad (7)$$

где k — кислотное число пленкообразователя ($mg\ KOH/g$ смолы), α — степень нейтрализации, F — число Фарадея. Отсюда следует, что величина q , называемая «условным выходом по току», должна быть константой, характеризующей данный карбоксилсодержащий полиэлектролит. Однако, как показала экспериментальная проверка^{36–39}, величины q и $\lg \alpha$ (для данной плотности тока) зависят от концентрации пленкообразователя, от условий перемешивания в ванне, величины pH, температуры, перехода пленкообразователя в нерастворимое состояние при частичной нейтрализации ионизированных карбоксильных групп, полидисперсности по молекулярному весу и составу и т. п. На примере акриловых пленкообразователей установлено^{41, 42}, что при увеличении в соплолимере количества приходящихся на единицу молекулярной массы, карбоксильных групп, степени нейтрализации связующего и pH системы, а также скорости перемешивания и при понижении температуры и плотности тока⁴⁰ величина индукционного периода возрастает, а $\lg \alpha$ уменьшается.

При проведении процесса в режиме постоянного напряжения (потенциостатический режим, рис. 1, б) имеет место высокая начальная плотность тока, поэтому индукционный период не играет роли на участке 1. Толщина покрытия увеличивается со временем. На участке 2 в течение длительного времени (до 5–10 мин в зависимости от типа пленкообразователя и плотности тока) толщина пленки не растет, а затем начинает уменьшаться (участок 3). Замедление роста толщины связывается³⁶ с затруднением транспорта ионов через пленку, который рассматривается как лимитирующий скорость процесс. Наличие максимумов и минимумов на кривых $i(\tau)$ и $u(\tau)$ обнаружено рядом авторов^{35, 36, 49}, причем некоторые из них видят причину этого в диэлектрическом пробое⁴⁴; в других работах установлено наличие взаимосвязи между тепловыделением в пленке и существованием экстремумов^{43, 45}. В работах^{40, 46} обнаружено, что наличие участка 3 на кривой рис. 1, а, б связано со сползанием осадков с анода из-за увеличения выделяющегося при электроосаждении тепла. Это было установлено при исследовании структурно-механических свойств пленок, образующихся на аноде в различных условиях электроосаждения.

2. Влияние структурно-механических свойств пленкообразователей на процесс их электроосаждения

Формирование полимерных покрытий происходит через стадию структурообразования^{1–5}. Структурообразование в растворе, из которого формируется покрытие, влияет на скорость торможения релаксационных процессов. При электроосаждении образование структуры происходит при выделении осадка на аноде, до начала процесса термоотверждения. О способности системы к осуществлению релаксационных процессов, от которой зависит формирование монолитных бездефектных пленок, можно судить на основании структурно-механических свойств.

При формировании покрытий методом электроосаждения структурно-механическим свойствам образующихся на аноде осадков принадлежит особая роль, связанная с их влиянием на механизм электроизоляции анода. Исследованы^{45–47} реологические характеристики осадков, электроосажденных из систем водорастворимых пленкообразователей, различающихся химической природой, а также наличием добавок органических растворителей. По виду деформационных кривых (рис. 2) можно заключить, что электроосажденные осадки обнаруживают различные реологические свойства. Так, на деформационных кривых для

резидрола и акриловых пленкообразователей, содержащих добавки органических растворителей, имеются участки условно-мгновенной, эластической и пластической деформации, в то время как масло ВМЛ течет, а смола ВБФС-4 из-за хрупкости вообще не деформируется. У акриловых пленкообразователей, не содержащих добавок органических рас-

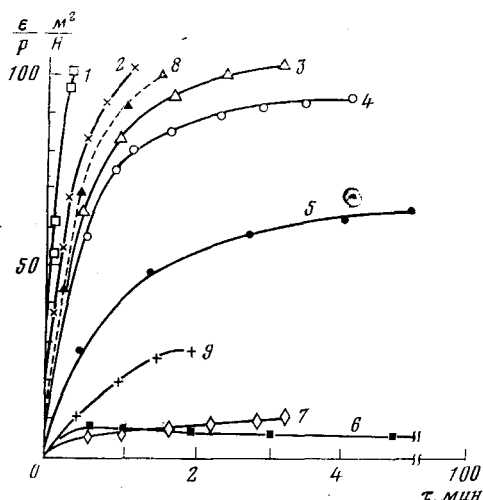


Рис. 2

Рис. 2. Развитие деформации (ϵ) сдвига (P) электроосажденных осадков во времени (t) ($P=2 \text{ Н/м}^2$)⁴⁶: 1 — ВМЛ; 2 — резидрол ВА-105; 3 — резидрол ВА-133; 4 — полиакрилат+3% бутанола; 5 — полиакрилат+2% бутанола; 6 — полиакрилат без бутанола ($p=20 \cdot 10^3 \text{ Н/м}^2$); 7 — смола ВБФС-4+3% смеси бутанола с изопропанолом (2:1); 8 — смола ВБФС-4+ВМЛ+3% смеси бутанола с изопропанолом (2:1); 9 — смола ВБФС-4+ВМЛ с уменьшенным содержанием растворителей

Рис. 3. Зависимость вязкости электроосажденных осадков η (от напряжения истечения p)⁴⁶ осадок на основе: а — масла ВМЛ; б — резидрола ВА-105; в — резидрола ВА-133

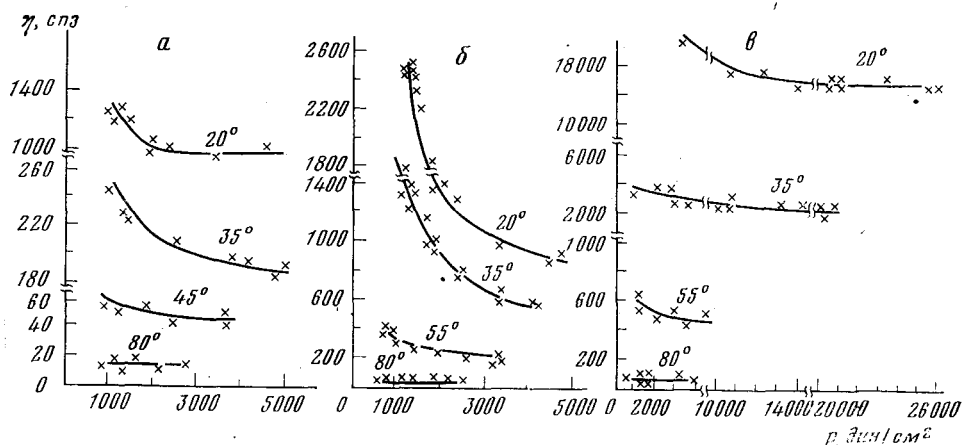


Рис. 3

творителей, способность к деформации выражена слабо. Соответственно различно поведение рассмотренных систем при электроосаждении. Из резидрола и масла ВМЛ формируются монолитные бездефектные пленки. При электроосаждении смолы ВБФС-4 и акриловых пленкообразователей из систем без органических растворителей образуются тонкие пористые покрытия. При добавлении в эти системы органических растворителей характер пористости меняется. При увеличении количества растворителей в системе поры («кратеры») на покрытия становятся более мелкими и затем полностью исчезают. При этом электросопротивление анода уменьшается и соответственно возрастает толщина покрытия. Введение органических растворителей в систему на основе ВМЛ (осадок

обладает значительной необратимой деформацией) приводит к образованию наплывов на покрытия и к снижению электрического напряжения при нанесении.

Затруднение коалесценции электроосаждающихся частиц при возрастании жесткости пленкообразователя приводит к замедлению процесса удаления кислородных пузырьков с поверхности анода, к росту электросопротивления анода и к формированию вследствие этого тонких пористых покрытий (поры — это места локализации кислородных пузырьков)^{47–51}. И напротив, факторы, способствующие коалесценции частиц (например, введение органических растворителей, пластифицирующих электроосажденные осадки), вызывают в системе увеличение способности к осуществлению релаксационных процессов, что приводит к «залечиванию» пор, к уменьшению электросопротивления анода и увеличению толщины покрытий. Однако высокая пластичность системы также нежелательна, с точки зрения процесса электроосаждения. Это показано в⁴⁶ на примере сравнения масла ВМЛ, резидрола ВА-105 и резидрола ВА-133, различающихся реологическими характеристиками электроосажденных осадков и параметрами нанесения (рис. 3).

Путем непосредственного измерения температуры анода в процессе электроосаждения с помощью впаивной в анод хромель-копелевой термомпары установлено⁴³, что в процессе электроосаждения температура анода поднимается вплоть до 70–80° в зависимости от электрических параметров. Этот разогрев в случае высокопластичного масла ВМЛ (рис. 3) ведет к образованию наплывов на поверхности покрытия, а при дальнейшем повышении напряжения покрытие стекает с поверхности анода. Оптимальное напряжение при электроосаждении масла ВМЛ составляет 30–40 в. Высокая вязкость осадка резидрола (рис. 3, б, в) позволяет значительно поднять напряжение при электроосаждении (вплоть до 300 в) для резидрола ВА-133.

Таким образом, при формировании покрытий электроосаждением существенной является величина вязкости образующегося осадка при малых напряжениях сдвига. Из этого вытекает также, что одна из причин различия пленок, электроосажденных из высокоомных, наносимых при высоких значениях напряжения (сотни вольт) и низкоомных (напряжение при нанесении — десятки вольт) лакокрасочных материалов, состоит в различии структурно-механических свойств их осадков, которые играют важную роль в механизме электроизоляции анода в процессе электроосаждения⁴⁵.

3. Механизм пленкообразования при электроосаждении водорастворимых пленкообразователей

а) Влияние метода нанесения водорастворимых пленкообразователей на подложку

Методом ИК-спектроскопии установлено, что механизм пленкообразования при формировании покрытий методами, основанными на испарении растворителей (налив, распыление), и при электроосаждении в принципе одинаков на молекулярном уровне и связан, главным образом с окислительной полимеризацией (масло ВМЛ²⁷, резидрол⁵², с образованием сложноэфирных связей за счет карбоксильных и гидроксильных групп (масло ВМЛ, смола ВБФС-4, частично резидрол), а также (в случае акриловых пленкообразователей) — с взаимодействием метилольных групп с карбоксильными и амидными группами⁵³. Однако при электроосаждении формирование трехмерной сетки заходит более глубоко, чем

при наливе, и это различие тем больше, чем ниже температура отверждения (см. табл. 1).

Электронно-микроскопическое изучение покрытий показало, что электроосажденные покрытия структурно более однородны, а величина

ТАБЛИЦА 1
Зависимость молекулярной массы отрезка цепи между эффективными узлами пространственной сетки (M_c) при формировании покрытий из резидрола от температуры отверждения⁵²

Метод окраски	Температура отверждения			
	130°	180°	200°	220°
Налив	3792	975	371	308
Электроосаждение	371	280	241	238

структурных элементов и расстояние между ними меньше, чем при наливе или распылении (рис. 4). По мере увеличения температуры отверждения происходит уменьшение размеров структурных элементов

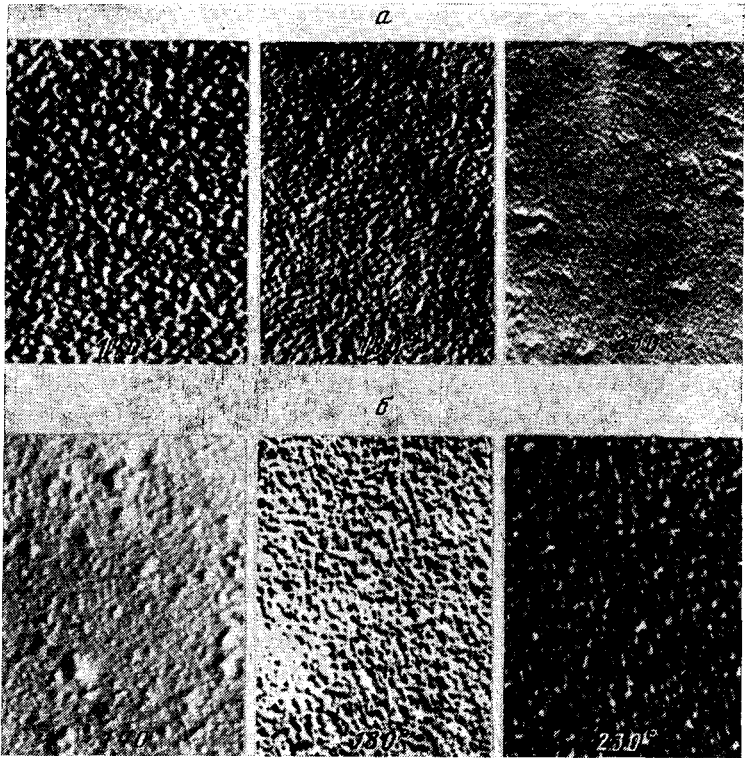


Рис. 4. Электронно-микроскопическая структура покрытий на основе резидрола⁵²: а — формирование электроосаждением; б — формирование наливом. Увеличение 1×32 000.

покрытия и расстояния между ними; однако в случае электроосаждения во всем исследуемом диапазоне температур (от 20° до 250°) на единицу поверхности приходится большее количество структурных элементов,

чем при наливе. Вероятно, при электроосаждении за счет меньших размеров структурных агрегатов создаются лучшие условия для более полного взаимодействия между находящимися на поверхности структурных элементов реакционноспособными группами, чем при наливе. Помимо меньшего размера структурных элементов покрытия, ускорение процесса пленкообразования в случае электроосаждения связано с регенерацией реакционноспособных карбоксильных групп при образовании осадка на аноде (при наливе это имеет место только в процессе термоотверждения), а также, в случае масляных связующих, — с предварительным окислением пленкообразователя на аноде.

Наличие однородной мелкоглобулярной структуры электроосажденных покрытий создает лучшие, чем при других методах нанесения, условия для ускорения релаксационных процессов. Это подтверждается данными по изучению теплопроводности покрытий. Установлено²⁷, что теплопроводность электроосажденных покрытий выше, чем образованных при распылении и наливе. В результате электроосажденные покрытия обладают меньшими внутренними напряжениями, а следовательно, лучшими физико-механическими свойствами. Действительно, износостойкость и адгезия выше у электроосажденных покрытий, чем у покрытий, полученных наливом и распылением⁵². Имеющиеся в литературе⁵⁴ сведения о том, что свойства покрытий при электроосаждении и распылении не различаются, основаны на сравнении свойств покрытий, хотя и полученных из водоразбавляемых систем, но из разной среды (сравнивались покрытия, полученные электроосаждением из водной среды и нанесенные распылением из кислотной пасты, разведенной органическими растворителями). Испытания защитных свойств покрытий показали, что электроосажденные покрытия обладают также лучшей водостойкостью и солестойкостью, чем пленки, полученные при других методах нанесения⁵².

Все это позволило предположить большую долговечность электроосажденных покрытий по сравнению с покрытиями, сформированными из тех же лакокрасочных систем другими методами нанесения.

В ряде работ^{55, 56} установлено, что долговечность полимерных покрытий подчиняется закономерности:

$$t = Ae^{-\beta x},$$

t — время до разрушения покрытия; x — характеристика состояния покрытия, которая может означать величину оценивающих состояние покрытия баллов, разрушающие или внутренние напряжения, изменение содержания функциональных групп и т. п.; A равно логарифму от времени, необходимого для достижения покрытием состояния, оцениваемого определенным баллом; β — скорость изменения состояния покрытия. Таким образом, в логарифмических координатах имеет место линейная зависимость $\lg t$ от x .

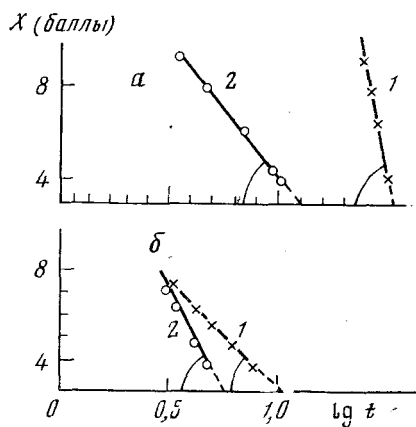


Рис. 5. Изменение состояния покрытий на основе грунтовки ФЛ-093, нанесенных электроосаждением (1) и распылением (2), в процессе старения в гидростате (а) и в камере солевого тумана (б)⁵⁷

Как следует из данных, приведенных на рис. 5, защитные свойства электроосажденного покрытия сохраняются заметно дольше, чем свойства покрытия, полученного распылением, при испытании на водостойкость (рис. 5, а); при испытании в камере солевого тумана (рис. 5, б) изменение свойств покрытий, полученных как электроосаждением, так и распылением, начинается одновременно, однако электроосажденные покрытия теряют свои защитные свойства в 1,5 раза медленнее по сравнению с покрытиями, полученными распылением⁵⁷.

б) Влияние природы металлической подложки

Особенность покрытий в отличие от других полимерных материалов состоит в том, что они формируются на подложке. Влияние природы подложки на структуру и свойства покрытий, сформированных основанными на испарении растворителей методами, определяется как общей площадью контакта, так и формой поверхности, числом и природой связей на границе, характером их распределения.

ТАБЛИЦА 2

Влияние природы подложки на условную вязкость η электроосажденных осадков на основе резидрола, а также на M_c покрытий, сформированных на различных металлах⁵⁸

Металл	$10^{-5} \eta, \text{ Па-сек}$	M_c при температуре термоотверждения			
		130°	180°	200°	225°
Медь	2,000	157	76	49	25
Сталь	0,480	184	98	87	69
Алюминий	0,324	374	280	241	225

В случае олигомерных систем формирование неоднородной по толщине и площади покрытия структуры происходит вследствие адсорбционного взаимодействия олигомеров с подложкой до начала полимеризации. Кроме того, при электроосаждении, как было показано выше, природа подложки влияет на химический состав образующегося на аноде осадка.

Показано⁵⁸, что электроосаждение на сталь и алюминий происходит по механизму образования кислотной формы пленкообразователя. Электроосаждение на алюминий характеризуется меньшей окисленностью пленкообразователя на аноде за счет того, что выделяющийся в процессе электролиза воды кислород в большей степени тратится на протекание процессов анодирования алюминия. Электроосаждение на медь связано с образованием солевой формы пленкообразователя. Указанная специфика образования осадка при электроосаждении на анодах разной природы обуславливает различие в их структурно-механических свойствах (табл. 2).

Условная вязкость осадка, рассчитанная на основании данных по скорости развития деформации сдвига между двумя плоско-параллельными пластинами, имеет наибольшую величину в случае медной подложки. Большая величина условной вязкости пленок на стали по сравнению с алюминием объясняется большей степенью окисленности пленкообразователя. В процессе термоотверждения на стали и алюминии формирование трехмерной сетки в случае масел связано с окислительной полимеризацией.

В покрытии на меди двойные связи сохраняются даже при 275°. Причина этого состоит в блокировке двойной связи ионами меди, которые

могут образовать с нею координационную связь. Тем не менее данные непосредственного определения молекулярной массы отрезка цепи между эффективными узлами пространственной сетки (M_c) показали, что наибольшая плотность сшивки имеет место в электроосажденном на медь покрытии. Эти явления связаны с тем, что механизм пленкообразования при электроосаждении на медь в принципе отличен от пленкообразования на стали и алюминии, и состоит в образовании ионных и координационных связей с ионами меди.

Данные определения механических свойств покрытий в процессе отверждения хорошо согласуются с рассмотренным механизмом пленкообразования⁵⁸. Наибольшей износостойкостью обладают покрытия, полученные на стальной подложке, наименьшей — на алюминиевой. Формирование на медной подложке трехмерной сетки за счет ионной связи обуславливает более высокую, чем на стали, износостойкость покрытий при низкой температуре отверждения и меньшее влияние температуры отверждения на механические свойства. Более низкая, чем на стали, величина износостойкости покрытий на меди при температуре выше 150° связана с их большей жесткостью и крупноглобулярной структурой, замедляющими протекание релаксационных процессов.

III. МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ПИГМЕНТНОЙ ЧАСТИ ВОДОРАЗБАВЛЯЕМЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Помимо пленкообразователей, важнейшими компонентами лакокрасочной системы являются пигменты и наполнители. Однако вопрос о механизме электроосаждения наполненных систем с водорастворимыми пленкообразователями исследован очень мало. Заранее принималось, что электроосаждение пигментов подчиняется закономерностям электрофоретического осаждения дисперсий, хотя экспериментального подтверждения этого не было. Существующие представления о механизме электрофоретического осаждения дисперсий применимы к ионно-стабилизированным лиофобным коллоидам. Они базируются на теории устойчивости и коагуляции лиофобных коллоидов Дерягина и Ландау, которая на современном уровне учитывает не только парное, но и коллективное взаимодействие частиц, возможность их фиксации на дальних расстояниях, а также влияние однородного и неоднородного электрического поля⁵⁹⁻⁶⁸.

Рассматриваемые системы водорастворимых лакокрасочных материалов отличаются от ионно-стабилизированных систем лиофобных коллоидов прежде всего тем, что концентрация третьего компонента, составляющего с водной дисперсионной средой единую фазу, очень велика по сравнению с концентрацией дисперсной фазы. Фактически речь идет о дисперсиях пигментов в концентрированном водном растворе полиэлектrolита. Вопросы устойчивости, электрокинетических свойств и электроосаждения таких систем рассмотрены в работах⁶⁹⁻⁷².

1. Взаимодействие водорастворимых пленкообразователей с пигментами

В связи с тем, что в отсутствие пленкообразователя электроосаждение на электроде большинства пигментов из систем пигмент — вода не имеет места^{73, 74}, сделан вывод о том, что частицы пигмента в водной среде окружены связующими, сообщающими им отрицательный заряд⁷⁴⁻⁷⁶ и ответственными за их электроосаждение⁷⁴⁻⁷⁷.

Взаимодействие водорастворимых пленкообразователей с пигментами исследовано на примере сажи Printex U и двуокиси титана R-820, используемых в системах для электроосаждения⁶⁹. Определение ξ -потенциала частиц и седиментации на весах Фигуровского показало стабилизирующее действие пленкообразователей по отношению к пигментам. Из изотермы поверхностного натяжения водного раствора резидрола в присутствии пигментов установлено, что для исследуемых систем характерна значительная величина адсорбции. Для выявления ее природы проведено изучение весовым методом адсорбции на исследуемых пигментах резидрола из водных растворов различной концентрации с последующей отмывкой; на основании полученных результатов рассчитаны показатели адсорбции. Установлено, что часть адсорбированного количества пленкообразователя связана с поверхностью пигментов необратимыми связями. Таким образом, в реально существующих системах для электроосаждения пигмент стабилизирован связующим, адсорбционно связанным с его поверхностью. Это условие является необходимым для электроосаждения пигмента на аноде, доказательством чего является отсутствие электроосаждения окисленной сажи из водной среды. В этом случае система сажа — вода имеет высокую кинетическую устойчивость и значительный ξ -потенциал частиц (62 мВ); тем не менее в электрическом поле частицы сажи на аноде не осаждаются.

Таким образом, осаждение на аноде пигментов определяется пленкообразователем, связанным с поверхностью пигментов адсорбционным взаимодействием.

2. Природа устойчивости дисперсий пигментов в среде водорастворимых пленкообразователей

Для выявления природы устойчивости рассматриваемых систем изучена их агрегативная и кинетическая устойчивость в зависимости от ξ -потенциала частиц⁶⁹; изменение ξ -потенциала достигалось введением в системы 20%-ного раствора NaCl, влияющего на толщину двойного электрического слоя, но не вызывающего потери растворимости пленкообразователя, а также изменением pH среды в пределах, в которых пленкообразователь является растворимым. Несмотря на то, что ξ -потенциал изменялся почти в два раза, ни оптическая плотность систем, ни объем и вес седиментационного осадка не изменялись. Следовательно, агрегативная и кинетическая устойчивость дисперсии при изменении ξ -потенциала не нарушаются.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что помимо ионно-электростатического фактора важная роль в механизме стабилизации частиц принадлежит неэлектростатическому фактору устойчивости. Доказательством этого является тот факт, что в случае значительного уменьшения концентрации пленкообразователя в растворе — до значения, меньшего, чем необходимо для полного адсорбционного насыщения (из расчета 15 мг резидрола на 1 г TiO_2) определяющим в механизме стабилизации частиц становится ионно-электростатический фактор устойчивости^{67, 71}. Аналогичный вывод сделан также в работе⁷⁸, посвященной изучению коллоидно-химического взаимодействия двуокиси титана с водорастворимыми акриловыми сополимерами.

3. Исследование процесса электроосаждения пигментов на аноде

Процесс электроосаждения пигментов на аноде рассмотрен в работе⁷¹ на примере системы резидрол — двуокись титана.

Влияние параметров процесса электроосаждения на характер зависимости количества электроосажденного пигмента на аноде аналогично влиянию параметров нанесения на выход осадка на аноде для случая непигментированного раствора пленкообразователя, что указывает на определяющую роль пленкообразователя в механизме электроосаждения пигментов. Пороги коагуляции исследуемых систем наполненных карбоксилсодержащих полиэлектролитов практически соответствуют концентрации осадителя, вызывающей выпадение осадка из раствора не-наполненного пленкообразователя.

Однако имеет место и слабо выраженная зависимость выхода осадка пигментов на аноде от ξ -потенциала частиц. В связи с этим можно заключить, что электрофорез может иметь значение в механизме концентрирования частиц пигмента в прианодном слое. Этим обстоятельством объясняется обогащение электроосажденной пленки пигментом по сравнению с концентрацией пигмента в ванне. Электрическое поле не влияет на оптическую плотность систем; следовательно, структурообразования в электрическом поле в исследуемых системах не происходит. Размеры пигментных агрегатов в покрытиях, полученных наливом и электроосаждением, одинаковы. Попытка применения количественных закономерностей электрофореза к расчету количества электроосажденного пигмента на аноде дала расхождение между экспериментальными и рассчитанными результатами более чем на порядок.

Очевидно, причина рассмотренных явлений состоит в том, что значительная роль в механизме стабилизации частиц в исследуемых системах принадлежит неэлектростатическому фактору устойчивости; следовательно, теория электрофоретического образования осадков на аноде, разработанная для ионно-стабилизированных систем, не может быть применена к рассматриваемому случаю⁷⁹. Осаждение пигментов на аноде обусловлено потерей в анодном пространстве растворимости водорастворимых пленкообразователей, адсорбционно связанных с поверхностью пигментов. Напротив, если устойчивость дисперсий обусловлена главным образом электростатическим фактором (система TiO_2 — 0,02%-ный раствор резидрола), имеет место структурообразование в электрическом поле. В этом случае определение выхода пигмента на аноде в зависимости от продолжительности электроосаждения дает результаты, более близкие к рассчитанным в соответствии с электрофоретическим механизмом^{71, 72}.

4. Влияние пигментов на параметры процесса электроосаждения

Имеются сведения, хотя и противоречивые, что пигменты могут влиять на толщину и электросопротивление анодного осадка, а следовательно, на параметры электроосаждения^{74, 80}. На примере резидрола изучено влияние сажи Printex U и двуокиси титана (R-820) на процесс электроосаждения в режиме постоянных тока и напряжения⁷². Полученные данные сопоставлены со структурно-механическими свойствами неотвержденных покрытий, определенными по скорости развития деформации сдвига между двумя плоско-параллельными пластинками, а также с вязкостью и электропроводностью систем, используемых для электроосаждения. Установлено, что влияние пигментов на параметры элект-

роосаждения зависит от влияния их на реологические свойства электроосаждаемой системы и образующихся покрытий, а также от способности пигментов образовывать токопроводящие структуры в системе с пленкообразователем. Таким образом, приведенные данные подтверждают справедливость того, что электроосаждение пигментов на аноде происходит за счет потери в прианодном слое растворимости пленкообразователя, связанного с поверхностью пигментов адсорбционным взаимодействием.

IV. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ ОСАДКА НА АНОДЕ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

Известно, что, помимо состава лакокрасочной системы, на процесс электроосаждения водоразбавляемых лакокрасочных материалов и свойства образующихся покрытий большое влияние оказывают концентрации и рН лакокрасочного материала в ванне, электрические параметры и продолжительность процесса, температура, скорость перемешивания^{7, 13, 14, 73, 81}. В ряде работ обнаружено влияние формы выпрямленного тока⁸²⁻⁸⁴. Покрытия с оптимальными свойствами формируются в определенном диапазоне значений перечисленных параметров. Причины влияния параметров нанесения на процесс электроосаждения и свойства покрытий исследованы в работах⁸⁵⁻⁸⁷.

1. Влияние концентрации лакокрасочного материала в ванне

Зависимость защитных свойств покрытий и рассеивающей способности ванны от концентраций показана на рис. 6. Максимуму рассеивающей способности ванны соответствуют наилучшие коррозионно-защитные свойства покрытий, характеризующиеся емкостно-омическим методом⁸⁸.

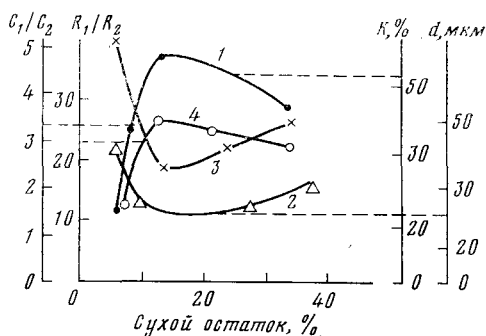
Электронно-микроскопическое исследование структуры покрытий показало, что при этом имеет место наиболее плотная упаковка структурных элементов наименьшего размера. При концентрации резидрола, которая меньше или больше оптимальной, покрытия обладают структурой с рыхлой упаковкой.

Показано⁸⁵, что рассмотренное влияние концентрации водного раствора на процесс электроосаждения, структуру и свойства образующихся покрытий связано с различием в надмолекулярной структуре растворов пленкообразователей. Исследование вязкости и электропроводности этих растворов показало, что при повышенных концентрациях, при которых наблюдается снижение электросопротивления анода и защитных свойств покрытий, а также возникновение дефектов типа наплывов, в исследуемых растворах начинаются процессы структурообразования. В результате увеличивается масса каждого структурного элемента раствора, принимающего участие в акте взаимодействия с водородными ионами, что приводит к образованию утолщенных покрытий с наплывами. При этом уменьшается количество карбоксильных ионов, находящихся на поверхности каждого структурного элемента и участвующих в процессе нейтрализации, на что указывает смещение перегибов на кривых кондуктометрического титрования в сторону меньших значений рН. Поэтому, в условиях структурированного раствора для осаждения той же массы полимера, что и при более низких концентрациях, требуется меньшее количество ионов водорода. В результате в анодном пространстве создается повышенная кислотность, что приводит к увеличению растворимости анода, расширению диффузионного слоя анодного прост-

ранства, в котором происходит осаждение, и формированию утолщенных покрытий с рыхлой упаковкой структурных элементов.

Если проводить процесс электроосаждения из структурированного раствора при пониженных значениях электрических параметров (т. е. уменьшить концентрацию водородных ионов, образующихся в анодном пространстве при электролизе воды), то можно в значительной степени избавиться от указанных дефектов. При электроосаждении в области пониженных концентраций пленкообразователя в анодном пространстве тоже, по-видимому, имеется избыток свободных водородных ионов из-за

Рис. 6. Зависимость от концентрации резидрола в ванне рассеивающей способности ванны (K) (1) толщины покрытий d (2), отношения емкостной (C) (3) и омической (R) (4) составляющих импеданса, полученных при частотах 500 (R_1 , C_1) и 20000 (R_2 , C_2) гц⁸⁵



малой концентрации ионов пленкообразователя. В связи с этим зона реакции расширяется, в результате чего образуются объемные рыхлые осадки, и растворимость анода увеличивается вследствие повышения кислотности раствора в анодном пространстве.

В случае электроосаждения низкоомных пленкообразователей имеются особенности, обусловленные низким уровнем структурно-механических свойств их осадков. В области концентраций, при которых имеет место структурообразование в растворе, при электроосаждении наблюдается не увеличение, а уменьшение привеса покрытия. По-видимому, это обусловлено стеканием осадка с анода под действием собственного веса из-за низкого уровня структурно-механических свойств. Это стекание видно визуально. При этом на покрытия образуются наплывы и потеки.

2. Влияние электрических параметров и продолжительности процесса

С увеличением напряжения и силы тока, а также продолжительности процесса вначале наблюдается увеличение привеса покрытия почти по линейному закону, затем рост толщины покрытия замедляется и при дальнейшем увеличении до значений электрических параметров и продолжительности процесса, превышающих некоторые предельные, на покрытиях наблюдается дефект «переосаждения», проявляющийся в наплывах и «шагрени»; в случае низкоомных лакокрасочных материалов наблюдается уменьшение привеса покрытий.

Оптимальным значениям электрических параметров и продолжительности процесса соответствует наибольшая плотность упаковки и наилучшие защитные свойства покрытий. С увеличением времени, напряжения и силы тока сверх оптимальных значений образуются покрытия, которые состоят из агрегатов неопределенной формы с рыхлой упаковкой. Путем непосредственного измерения температуры анода установлено⁸⁶, что причина указанных явлений заключается в повышенном выделении тепла с ростом перечисленных параметров. Описанное выше

ухудшение качества покрытий в случае резидрола наблюдается, когда температура анода превышает 60° при продолжительности процесса 2 мин и напряжении 200 в. Ухудшение качества покрытий полностью отсутствует при электроосаждении на охлаждаемый анод, температура которого не превышает 30° , при напряжении до 300 в и продолжительности до 5 мин. Показано, что с увеличением температуры анода значительно возрастает скорость образования осадка на нем, что приводит к ухудшению структуры и защитных свойств покрытий.

В случае электроосаждения низкоомных лакокрасочных материалов по мере роста электрических параметров и продолжительности процесса после некоторого увеличения скорости электроосаждения и толщины покрытий происходит их снижение за счет низкого уровня структурно-механических свойств осадков, еще более ухудшающихся при возрастании температуры.

3. Степень нейтрализации связующего и тип нейтрализатора

Растворимость в воде пленкообразователей, используемых для электроосаждения, обеспечивается нейтрализацией карбоксильных групп основаниями. Электроосаждение осуществляется из щелочной среды. Величина pH лакокрасочного материала оказывает при электроосаждении существенное влияние на стабильность лакокрасочной системы, скорость электроосаждения и качество покрытий. Как правило, для каждого лакокрасочного материала существует свой оптимальный интервал значений pH. Существование нижней границы величины pH обусловлено стабильностью водорастворимых пленкообразователей, кислотная форма которых нерастворима в воде. Возрастание pH приводит к увеличению степени нейтрализации карбоксильных групп пленкообразователя и к росту заряда, приходящегося на единицу молекулярной массы (вследствие повышения диссоциации). При этом увеличивается отталкивание одноименных зарядов и повышается растворимость пленкообразователя в воде. В сильно щелочной среде водная система настолько стабильна, что формирование покрытий электроосаждением затруднено^{73, 77, 81}.

В связи с этим с увеличением pH системы толщина электроосажденных покрытий уменьшается, а кривая зависимости рассеивающей способности раствора в ванне и защитных свойств покрытий от pH проходит через максимум. Наличие максимума обусловлено, с одной стороны, уменьшением размеров структурных элементов раствора при увеличении pH и уплотнением их упаковки в структуре покрытий, а с другой стороны, существенным уменьшением толщины покрытий.

Есть сведения, что не только величина pH, но и тип нейтрализатора, используемого для перевода пленкообразователя в водорастворимое состояние, может влиять на процесс электроосаждения⁸⁹⁻⁹². Для перевода пленкообразователя в водорастворимое состояние используются различные нейтрализаторы: аммиак, первичные, вторичные и третичные алкиламины, а также алканамины (аминоспирты), морфолин; иногда применяют неорганические щелочи (KOH, NaOH). В работе⁹³ на примере резидрола изучено влияние типа нейтрализатора на процесс электроосаждения. Использованы следующие нейтрализаторы: аммиак, триэтиламин (ТЭА), триэтаноламин (ТЭОЛА) и диэтилентриамин (ДЭТА). Установлено, что при нейтрализации поликислот диэтилентриамином в системе происходят конформационные превращения, связанные с частичным «сворачиванием» макромолекул и с процессами частичной глобуляции. Причина заключена в том, что в состав ДЭТА входят две пер-

вичные аминогруппы и одна вторичная. В результате пленкообразователь образует амидные связи с двумя первичными аминогруппами ДЭТА, а оставшиеся свободными карбоксильные группы вступают во взаимодействие со вторичными аминогруппами нейтрализатора. Образующиеся при электроосаждении из глобулярных растворов покрытия обладают пониженной способностью к осуществлению релаксационных процессов. Вследствие этого из-за роста поляризационной составляющей значительно увеличивается электросопротивление анода, что позволяет осуществлять процесс электроосаждения при повышенных значениях напряжения. В связи с этим ДЭТА может быть рекомендован при электроосаждении как добавка в ванну для увеличения напряжения, что позволяет повысить рассеивающую способность ванны⁹⁴.

4. Влияние параметров нанесения на физико-механические свойства покрытий и молекулярную массу отрезка цепи между эффективными узлами пространственной сетки

В работе⁹⁵ на примере резидрола исследовано влияние рассмотренных выше параметров электроосаждения на физико-механические свойства покрытий и величину M_c . Для оценки физико-механических свойств покрытий в зависимости от условий нанесения в качестве критерия был выбран такой обобщенный параметр, как износостойкость. Определялось также разрывное усилие электроосажденных на алюминиевой фольге покрытий в зависимости от параметров нанесения — по разности между прочностью системы покрытие — фольга и прочностью фольги без покрытия. Установлено, что оптимальные по механическим свойствам покрытия формируются при тех же параметрах электроосаждения, при которых образуются покрытия с наилучшими защитными свойствами и наблюдается максимальная рассеивающая способность системы, т. е. в условиях формирования покрытия, структура которого состоит из элементов наименьшего размера, наиболее равномерна и имеет наиболее плотную упаковку. В то же время величина M_c (по данным равновесного набухания) для покрытий, образующихся при различных параметрах электроосаждения, изменяется незначительно; однако наименьшее значение M_c соответствует покрытию, сформированному при оптимальных параметрах. Все это позволяет предположить, что с изменением параметров электроосаждения происходит перераспределение химических связей внутри и между структурными элементами покрытия.

5. Влияние гидродинамических условий в ванне на процесс электроосаждения

Процесс электроосаждения водоразбавляемых лакокрасочных материалов осуществляется при постоянном перемешивании, оптимальная скорость которого зависит в первую очередь от применяемого лакокрасочного материала; обычно оптимальная скорость перемешивания выбирается эмпирически. Имеются данные^{24–26, 96, 97}, что гидродинамические условия в ванне (т. е. скорость перемешивания) влияют на толщину электроосажденного покрытия. В работе²⁴ на примере электроосаждения акрилового лака на вращающемся дисковом электроде показано, что существует определенное (предельное) число оборотов дискового электрода, начиная с которого не происходит образования осадка. Авторы объясняют это явление уменьшением толщины диффузионной части двойного электрического слоя, и, следовательно, уменьшением количества ионов водорода, которые необходимы для образования осадка.

На примере грунтовок ФЛ-093 и эмали ФЛ-149Э исследовано⁷ влияние скорости перемешивания лакокрасочного материала на скорость электроосаждения, толщину и защитные свойства покрытий, а также связь между скоростью перемешивания и параметрами электроосаждения. Для обоих лакокрасочных материалов наблюдается резкое уменьшение скорости электроосаждения с увеличением скорости перемешивания, причем в одинаковой степени. Это обусловлено тем, что при увеличении скорости перемешивания одинаково уменьшается толщина диффузионного слоя ответственных за образование осадка водородных ионов, образующихся при электролизе воды. Однако предельно высокая скорость перемешивания, при которой покрытие не образуется, выше у грунтовки ФЛ-093, что, вероятно, связано с ее большим условным выходом по току, т. е. с большей скоростью электроосаждения в отсутствие перемешивания по сравнению с эмалью ФЛ-149Э. Емкостно-оптическим методом установлено расширение оптимального диапазона электрических параметров и времени нанесения в сторону увеличения с ростом скорости перемешивания. Непосредственное измерение температуры анода с помощью хромель-копелевой термопары показало, что причина этого состоит в уменьшении температуры анода с увеличением скорости перемешивания, что связано с влиянием скорости перемешивания на процесс теплопередачи в системе.

В связи с тем, что рассеивающая способность ванны при окраске электроосаждением пропорциональна электрическим параметрам, ее можно увеличить за счет создания в ванне специальной системы перемешивания.

6. Влияние пульсации выпрямленного тока на процесс электроосаждения

Процесс нанесения водоразбавляемых лакокрасочных материалов методом электроосаждения требует применения выпрямленного тока. По способу подачи электрического тока различают окраску при постоянном напряжении и при постоянной плотности тока. Имеется ряд работ и патентов^{82-84, 98, 99}, посвященных вопросам выбора схем подачи электрического тока при электроосаждении. В частности, имеются сведения о том, что при импульсной подаче тока в некоторых случаях наблюдается увеличение толщины электроосажденных покрытий⁹⁸. В работе⁸⁶ исследовано влияние формы выпрямленного тока на процесс электроосаждения в режиме постоянного напряжения. Установлено, что это влияние связано с различием тепловых явлений на аноде при использовании различных схем выпрямления тока. Увеличение амплитуды пульсации при одинаковом эффективном значении выпрямленного тока приводит к большему разогреву анода. Это обусловлено, по-видимому, различной величиной максимального значения выпрямленного тока. При однофазном однополупериодном выпрямлении за время одного полупериода через ванну проходит ток, амплитудное значение которого почти в три раза превосходит эффективное значение. Это, вероятно, и приводит к увеличению количества тепла, выделяемого за время, меньшее одного полупериода. Вследствие низкой теплопроводности пленки выделяющееся тепло постепенно аккумулируется в осажденном слое, и температура анода продолжает увеличиваться. Увеличение температуры анода приводит к увеличению скорости электроосаждения. При этом образуются более толстые (или, в случае низкоомных лакокрасочных материалов, более тонкие из-за стекания пленки с анода за счет низкого уровня ее структурно-механических свойств) покрытия, но

наблюдается снижение рассеивающей способности ванны и защитных свойств покрытий. Таким образом, применение импульсной подачи тока целесообразно лишь в случае электроосаждения пленкообразователей с большой жесткостью.

Итак, механизм процесса формирования полимерных покрытий, развитый в последние 10—15 лет¹⁰⁰⁻¹⁰⁴, реализуется и при формировании пленок из водоразбавляемых лакокрасочных материалов методом электроосаждения. В этих условиях полимерное покрытие формируется из структуры, возникающей в анодном пространстве до начала процесса термоотверждения при потере олигомером водорастворимости; образование осадка на аноде происходит за счет взаимодействия с ионами водорода или металла, которые образуются в результате сопутствующих электрохимических реакций в водной среде, протекающих на аноде.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Hönel, Farbe und Lack, 59, № 5, 174 (1973).
2. M. Ellinger, Paint Technol., 27, № 4, 38 (1963).
3. L. Gleyet, Engineering Automobile, 38, 321 (1965).
4. Precip Metal Mold, 24, № 9, 83, 86 (1966).
5. Кодзу Харю, Кикю Когё, 17, 351 (1966).
6. В. Н. Патников, И. А. Крылова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1975, № 1, 21.
7. И. А. Крылова, Л. Б. Котляровский, Т. Г. Стуль, Электроосаждение, как метод получения лакокрасочных покрытий, «Химия», М., 1974.
8. М. М. Бабкина, Лакокрасочные материалы и их применение, 1970, № 1, 78.
9. K. O. Austin, D. C. Schmidt, H. C. Odon, J. Paint Technol., 38, № 493, 91 (1966).
10. И. А. Крылова, В. Н. Вережников, Л. Д. Панкина, Исследование в области техники и технологии лакокрасочных покрытий, НИИТЭХИМ, 1974, вып. 3, стр. 32.
11. G. Gibson, Canadian Paint and Varnish, 38, № 5, 44, 59 (1964).
12. E. Hahn, Industrie-Lackierbetrieb, 32, № 5, 155 (1964).
13. F. Holzinger, Deut. Farben-Zeitschrift, 19, 361 (1965).
14. F. Holzinger, Там же, 19, 401 (1965).
15. S. R. Finn, C. C. Mell, Prod. Finish., 17, № 2, 85, 91 (1964).
16. K. H. Frangen, Farbe und Lack, 70, № 4, 271 (1964).
17. M. L. Ellinger, Austral. Paint J., 11, № 11, 39 (1965).
18. C. Fink, M. Feinlieb, Trans. Electrochem. Soc., 94, 309 (1968).
19. L. Tasker, L. Taylor, Prod. Finish., 18, № 12, 56 (1965).
20. Новые проблемы электрохимии, ред. Д. Бокрис, «Мир», М., 1967.
21. К. Феттер, Электрохимическая кинетика, «Химия», М., 1967.
22. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Введение в электрохимическую кинетику, «Высшая школа», М., 1975.
23. A. R. H. Tawn, I. R. Berry, J. Oil Col. Chem. Ass., 48, 790 (1965).
24. F. Beck, Farbe und Lack, 72, 218 (1966).
25. F. Beck, Industrie-Lackierbetrie., 36, 398 (1968).
26. N. Shene, Metalloberfläche, 22, 299 (1968).
27. И. А. Крылова, Р. В. Исакина, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Коллоидн. ж., 31, 394 (1969).
28. И. В. Назарова, И. А. Крылова, В. А. Спасов, Р. В. Исакина, В. И. Елисеева, П. И. Зубов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1969, № 3, 20.
29. И. А. Крылова, В. А. Спасов, О. Е. Кузьмичева, Ю. П. Квасников, Там же, 1972, № 3, 41.
30. И. А. Крылова, В. А. Спасов, Н. П. Москвин, Новое в технике и технологии лакокрасочных покрытий, 1972, № 1, 12.
31. Л. А. Миркин, Успехи химии, 44, 1088 (1975).
32. К. Ф. Чупрына, Л. В. Ницберг, С. В. Якубович, Лакокрасочные материалы и их применение, 1972, № 6, 26.
33. I. P. Giboz, J. Zahay, J. Paint Technol., 42, № 545, 341 (1970).
34. E. Накамура, Дэнки кагаку, 38, № 3, 75, 79 (1968).
35. D. Saatweber, B. Vollmert, Angew. Macromol. Chem., 10, 147 (1970).
36. F. Beck, Progr. Org. Coat., 4, № 1, 1 (1976).
37. N. Machu, Electrotauchlackierung, Verlag Chemie, 1974.
38. W. Brushwell, Farbe und Lack, 87, 1128 (1975).
39. И. А. Крылова, Исследования в области лакокрасочных покрытий (Труды НИИТЛП). М., НИИТЭХИМ, 1973, вып. 2, стр. 6.

40. В. Н. Ратников, И. А. Крылова, Там же, 1973, вып. 2, стр. 39.
41. В. А. Спасов, И. А. Крылова, Ю. П. Квасников, П. И. Зубов, Коллоидн. ж., 35, 1100 (1973).
42. В. А. Спасов, И. А. Крылова, Исследования в области лакокрасочных покрытий (Труды НИИТЛП), М., НИИТЭХИМ, 1973, вып. 2, стр. 16.
43. И. А. Крылова, В. Н. Ратников, Л. Д. Панкина, П. И. Зубов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1973, № 4, 24.
44. G. E. F. Brewer, C. C. Hamilton, M. E. Horsch, J. Paint Technol., 41, 116 (1969).
45. N. B. Brown, C. A. Campbell, Electrodeposition of Coatings, Am. Chem. Soc., Washington, 1973.
46. И. А. Крылова, Н. И. Серая, В. Н. Ратников, П. И. Зубов, Новое в технике и технологии лакокрасочных покрытий, 1973, № 4, 26.
47. И. А. Крылова, Л. В. Иванова, В. А. Спасов, П. И. Зубов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1972, № 5, 31.
48. Л. Б. Котлярский, Л. Б. Берсукер, Там же, 1968, № 4, 36.
49. А. В. Самхин, Канд. дисс. МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1970.
50. А. П. Мороз, Канд. дисс., ИФХ АН СССР, М., 1971.
51. И. А. Крылова, В. А. Спасов, Лакокрасочные покрытия (Труды НИИТЛП), «Химия», М., 1972, стр. 94.
52. И. А. Крылова, Л. Д. Панкина, А. М. Елисаветский, Р. В. Исакина, П. И. Зубов, Коллоидн. ж., 36, 562 (1974).
53. В. А. Спасов, И. А. Крылова, Р. В. Исакина, Ю. П. Квасников, Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 5, 27.
54. M. Wigger, P. Pluher, W. Funke, Werkstoffe und Korrosion, 1971, № 3, 235.
55. П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, В. С. Голикова, ДАН СССР, 161, 864, (1965).
56. Е. А. Каневская, И. В. Елисаветская, П. И. Зубов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1969, № 2, 51.
57. И. А. Крылова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1977, № 4; 39.
58. А. М. Елисаветский, И. А. Крылова, Р. М. Тихонова, Э. П. Грозинская, П. И. Зубов, Деп. НИИТЭХИМ, № 34/73, деп. № 527 (1973).
59. С. С. Духин, Б. В. Дерягин, Электрофорез, «Наука», М., 1976.
60. Ю. Ф. Дейнега, З. Р. Ульберг, В. Р. Эстрела-Льопис. Электрофоретическое осаждение металлополимеров, «Наукова думка», Киев, 1976.
61. И. Ф. Ефремов, Периодические коллоидные структуры, «Химия», Л., 1973.
62. О. М. Меркушев, Канд. дисс., Ленинградский технологический институт им. Ленсовета, Л., 1966.
63. Л. Е. Ковылов, Канд. дисс., Ленинградский технологический институт им. Ленсовета, Л., 1968.
64. О. Г. Усъяров, И. С. Лавров, И. Ф. Ефремов, Коллоидн. ж., 28, 96 (1960).
65. О. Г. Усъяров, И. Ф. Ефремов, Там же, 29, 241 (1967).
66. С. С. Духин, Б. В. Дерягин, Труды III Конф. по поверхностным силам, ИФХ АН СССР, 1966.
67. Т. А. Воробьева, И. Н. Влодавец, П. И. Зубов, Коллоидн. ж., 31, 668 (1969).
68. О. Г. Усъяров, Т. А. Ткаченко, И. С. Лавров, И. Ф. Ефремов, Там же, 28, 289 (1966).
69. И. А. Крылова, Л. Д. Панкина, В. Н. Вережников, Исследования в области техники и технологии лакокрасочных покрытий, М., НИИТЭХИМ, 1974, вып. 3, стр. 32.
70. И. А. Крылова, С. А. Шабанова, Р. Э. Тэн, Л. Д. Панкина, Исследования в области техники и технологии лакокрасочных покрытий, М., НИИТЭХИМ, 1975, стр. 64.
71. И. А. Крылова, Л. Д. Панкина, Новое в технике и технологии лакокрасочных покрытий, НИИТЭХИМ, М., 1975, вып. 3, стр. 39.
72. И. А. Крылова, Л. Д. Панкина, Исследования в области техники и технологии лакокрасочных покрытий, НИИТЭХИМ, М., 1975, вып. 1, стр. 37.
73. И. А. Крылова, П. И. Зубов, П. Г. Гисин, И. К. Новиков, Лакокрасочные материалы и их применение, 1966, № 1, 33.
74. L. Tasker, J. Taylor, J. Coat. Chem. Ass., 48, 462 (1965).
75. S. R. Finn, C. C. Mell, 47, 219 (1964).
76. D. Haays, P. White, J. of Paint Technol., 41, 461 (1969).
77. F. Holzinger, Paint Technology, 30, № 8, 20 (1966); 30, № 9, 26 (1966).
78. Т. С. Красотина, Канд. дис. МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1975.
79. Л. Д. Панкина, И. А. Крылова, С. А. Шабанова, Тезисы докл. VII Всесоюз. конф. по коллоидной химии и физико-химической механике, «Наука и техника», Минск, 1977, стр. 186.
80. V. S. Rigi, Ind. Vernice, 23, № 11, 19 (1969).
81. K. H. Frangen, Ind. Lackierbetrieb, 37, 183 (1969).
82. N. Benningoff, 34, 47 (1966).
83. B. Maish, 36, 506 (1968).
84. Пат. США 3355805 (1968).

85. И. А. Крылова, В. Н. Ратников, Л. Д. Панкина, П. И. Зубов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1973, № 4, 24.
86. В. Н. Ратников, В. С. Щеголев, И. А. Крылова, В. Простяков, П. И. Зубов, Там же, 1973, № 2, 74.
87. И. А. Крылова, в сб. II Междунар. научн.-техн. конф. по проблемам СЭВ, Разработка мер защиты металлов от коррозии, секц. 2—3, Прага, 1975, стр. 812.
88. В. С. Щеголев, В. Н. Ратников, Т. И. Куц, И. А. Крылова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1973, № 3, 34.
89. N. J. Blank, I. Zürich, J. Parech, Ind.—Lack.—Betr., 40, 142 (1972).
90. D. Saatweber, B. Vollmert, Angew. Makromol. Chem., 9, 61 (1969).
91. B. Sh. Rogers, Canad. Paint and Finishing, 45, № 2, 20 (1971).
92. Ю. Ф. Воробьев, Л. В. Ницберг, А. А. Трапезников, С. В. Якубович, Р. В. Клыгина, В. И. Фартунин, Лакокрасочные материалы и их применение, 1973, № 4, 29.
93. В. С. Щеголева, И. А. Крылова, Л. В. Иванова, Р. В. Исакина, В. А. Спасов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1974, № 2, 35.
94. И. А. Крылова, В. А. Спасов, П. Г. Гисин, Новое в технике и технологии лакокрасочных покрытий, НИИТЭХИМ, М., 1972, вып. 2, 15.
95. И. А. Крылова, А. М. Елисаветский, Р. М. Тихонова, З. П. Грозинская, П. И. Зубов, Деп. НИИТЭХИМ, № 34/73 деп. № 532, от 11/III — 1973 г.
96. Л. Б. Котляровский, Д. Д. Вердеревский, Лакокрасочные материалы и их применение, 1972, № 4, 62.
97. D. R. Gabe, Metal Finishing J., 16, № 191, 340 (1970).
98. Пат. США 3355474 (1968).
99. Англ. пат. 1078518 (1967).
100. П. И. Зубов, М. Р. Киселев, Л. А. Сухарева, ДАН СССР, 176, 336—337 (1967).
101. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Высокомолек. соед, 11А, 407 (1969).
102. П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, Н. И. Серая, В. А. Воронков, Там же, 11А, 486 (1969).
103. Г. А. Яблоков, Л. А. Сухарева, М. Р. Киселев, П. И. Зубов, Коллоидн. ж., 32, 137 (1970).
104. Л. А. Сухарева, Докт. дисс., ИФХ АН СССР, М., 1968.

Институт физической химии

АН СССР, Москва;

Научно-производственное объединение

«Лакокраспокрытия»