

ЛКМ



ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

№ 12/2017 ♦ WWW.PAINT-MEDIA.COM, WWW.ЛАКИКРАСКИ.РФ ♦ ИЗДАЕТСЯ С 1960 ГОДА

Дорогие наши Партнеры!

От всей Души искренне и сердечно поздравляем Вас с Новым 2018 годом!

Мы благодарны Вам за доверие и сотрудничество, которые Вы оказываете нам на протяжении нашей работы. Желаем Вам Успешных лакокрасочных проектов, Высокой твердости Ваших Идей, адгезионной прочности с Вашими клиентами и быстрой сушки дебиторской задолженности!

С Уважением, коллектив компании «Аттика».

ATTONATE
ATTCURE
ATTLAMINE
ATTSHIELD
ATTDRY



АТТИКА
Промышленная химия

57 ЛЕТ

ЛАКМ

RUSSIAN COATINGS
JOURNAL



№ 12
ДЕКАБРЬ 2017

ИЗДАЕТСЯ С 1960 ГОДА ♡ ВХОДИТ В ПЕРЕЧЕНЬ ВАК

www.paint-media.com ♡ www.ЛАКИКРАСКИ.РФ ♡ journal@paint-media.com ♡ +7 499 272 45 70 ♡ 8 985 193 97 79

СОДЕРЖАНИЕ

4, 54 НОВОСТИ

ЭКОНОМИКА И СТАТИСТИКА

11 Рынок УФ-отверждаемых лакокрасочных материалов: анализ и прогнозы

ПРОДУКТЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ

12 Особенности технологии нанесения УФ-отверждаемых композиций на оптическое волокно — д.т.н. О. Э. Бабкин, Л. А. Бабкина, В. В. Ильина

ЭКОЛОГИЯ И РЕСУРСОБЕРЕЖЕНИЕ

16 Решение проблемы гелеобразования в синтезе алкидных смол на основе био-янтарной кислоты

СЫРЬЕ, ПОЛУПРОДУКТЫ И МАТЕРИАЛЫ

20 Пленкообразующие для лакокрасочных материалов с высоким сухим остатком. Изоцианаты марки Attonate — Ю. В. Галкина

28 Технические решения для гидроизоляционных мембран от компании Ларчфилд ЛСН — А. Огнева

32 Новое акриловое связующее для беспроблемных фасадных покрытий по минеральным поверхностям с расширенным окрасочным сезоном. Часть 2 — М. Сэше, С. Айро, К. Бод, Э. Буссо, д-р А. Фрим, Р. Жуков

ТОЧКА ЗРЕНИЯ

25 Нужно быть готовым к новым неожиданностям — к.х.н. В. С. Каверинский, Д. В. Каверинский

МНЕНИЕ ЭКСПЕРТА

36 Кобальтовые сиккативы — и снова проблемы?

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

38 Лакокрасочные кадмий-полимерные покрытия, получаемые методом катодного электроосаждения — Лвин Ко Ко, Д. А. Пелясова, д.т.н. М. Ю. Квасников

СОБЫТИЯ

7 Всесторонний анализ пигментных концентратов

43 «ХИМИЯ» набирает обороты

48 УКАЗАТЕЛЬ СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В 2017 г.

51 ВАШ НАВИГАТОР

CONTENT

4, 54 NEWS

ECONOMICS AND STATISTICS

11 The market for UV-curable coating materials: analysis and forecasts

PRODUCTS AND RESEARCH

12 Features of technology of application of UV-curing compositions on optical fiber — Ph. D. O. E. Babkin, L. A. Babkina, V. V. Il'ina

ECOLOGY AND RESOURCE EFFICIENCY

16 The solution of the problem of gelation in the synthesis of alkyd resins based on bio-succinic acid

RAW MATERIALS, INTERMEDIATES AND PRODUCTS

20 Film-forming agents for coatings with high solids. Isocyanates brand Attonate — Yu. V. Galkina

28 Technical solutions for waterproofing membranes from the company Larchfield LSN — A. Ogneva

32 A new pure acrylic binder for problem-free, exterior masonry coatings with extended application window. Part 2 — M. Secher, C. Airaud, C. Baude, E. Bousseau, Ph. D. A. Fream, R. Zhukov

POINT OF VIEW

25 You need to be ready for new surprises — Ph.D. V. S. Kaverinsky, D. V. Kaverinsky

EXPERT VIEW

36 Cobalt driers and again problems?

PHYSICO-CHEMICAL RESEARCH

38 Paint-cadmium-polymer coatings obtained by method of cathodic electrodeposition — Lwin Ko Ko, D. A. Pelyasova, Ph.D. M. Yu. Kvasnikov

EVENTS

7 A comprehensive analysis of pigment concentrates

43 CHEMISTRY grows

48 INDEX OF ARTICLES PUBLISHED IN 2017

51 YOUR NAVIGATOR



KONICA MINOLTA

Профессиональное управление цветом
с помощью платформы Colibri®
и высокоточных инструментов



платформа Colibri®

ООО «Холлидей Инструментс» — 199106, Санкт-Петербург, 22-я линия В.О., д. 3, офис 632
Тел. +7 (812) 3248730 — info@holiday-instruments.ru www.holiday-instruments.ru

Официальный дистрибьютор Konica Minolta Sensing

www.konicaminolta.eu

Учредитель:
ООО «Пэйнт-Медиа».
Издаётся
с января 1960 года.
Журнал выходит
ежемесячно.

Рекомендован ВАК
для защиты диссертаций.

Издание зарегистрировано
Министерством печати
и информации РФ,
св. № 01062 от 30 июня 1999 г.

Главный редактор
О. М. Андруцкая

ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ
Е. М. Антипов, д.х.н., профессор
О. Э. Бабкин, д.т.н., профессор
С. П. Ермилов, к.х.н.
Е. А. Индейкин, к.х.н., профессор
В. С. Каверинский, к.х.н.
М. Ю. Квасников, д.т.н., профессор
Б. Б. Кудрявцев, к.х.н.
И. Д. Кулешова, к.х.н.
Н. В. Майорова, к.х.н.
В. Б. Манеров, к.т.н.
Л. Н. Машляковский,
д.х.н., профессор
В. В. Меньшиков, д.т.н., профессор
Р. А. Семин, к.х.н.
С. Н. Степин, д.х.н., профессор

Компьютерная верстка
и дизайн
А. Татаринов

Редакция оставляет за собой
право редакционной правки
публикуемых материалов.
Авторы публикуемых научных
и рекламных материалов несут
ответственность за достоверность
приведенных сведений,
за предоставление данных,
не подлежащих открытой публикации,
и точность информации по цитируемой
литературе.
Редакция может опубликовать статьи
в порядке обсуждения,
не разделяя точку зрения автора.
При перепечатке ссылка на журнал
обязательна.

© ООО «Пэйнт-Медиа»,
«Лакокрасочные
материалы
и их применение», 2017

Адрес редакции:
125057, г. Москва,
ул. Острякова, д. 6,
офис 104.

ООО «Пэйнт-Медиа».
Тел./факс: (499) 272-45-70,
(985) 193-97-79.
E-mail:
journal@paint-media.com

Подписной индекс
по каталогу Роспечати:
на полугодие — 70481,
на год — 20071.

Тираж 4 000 экз.

Цена 300 руб.

www.paint-media.com,
www.ЛАКИРАСКИ.РФ

www.paint-media.com, www.ЛАКИРАСКИ.РФ

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ КАДМИЙ-ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ КАТОДНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Лвин Ко Ко, Д. А. Пелясова, д.т.н. М. Ю. Квасников
Совместным электроосаждением на катоде
аминосодержащего олигомерного электролита
и кадмия получены лакокрасочные кадмий-поли-
мерные покрытия. Электроосаждение про-
водили в режиме постоянного напряжения при
различных значениях. Выбраны оптимальный
состав композиции и напряжение электрооса-
ждения. Исследованы свойства образующихся
покрытий. Установлено, что кадмий оказывает
каталитическое действие на процесс термо-
отверждения и формирование структурной сет-
ки покрытий. Сделан вывод, что кадмий-поли-
мерные покрытия обладают более густой сеткой
и большей температурой стеклования.
Ключевые слова: электроосаждение,
металлополимерные покрытия, защитные
свойства.

PAINT-CADMIUM-POLYMER COATINGS OBTAINED BY METHOD OF CATHODIC ELECTRODEPOSITION

Lwin Ko Ko, D. A. Pelyasova, Ph.D. M. Yu. Kvasnikov
To obtained metal cadmium-polymer coatings by
methods electrodeposition at the cathode of an
amine oligomeric containing electrolyte and cad-
mium. Electrodeposition was carried out in the
constant voltage mode with its various values.
The optimal consist of composition and the volt-
age of its electrodeposition. The properties of
the resulting coatings were studied. Cadmium has
a catalytic effect on the process of thermal curing
and the formation of structural grid of coatings.
It is concluded that cadmium-polymer coatings
have a more tight mesh and a higher glass-transi-
tion temperature.
Keywords: electrodeposition, metal coatings,
protective properties.

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ УФ-ОТВЕРЖДАЕМЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОПТИЧЕСКОЕ ВОЛОКНО

д.т.н. О. Э. Бабкин, Л. А. Бабкина, В. В. Ильина
В статье описана технология, внедренная в
2017 г. на российском предприятии по производ-
ству оптических кабелей — ЗАО «Оптиковоло-
конные системы» (г. Саранск). Технология пред-
усматривает получение защитного полимерного
покрытия по стекловолокну методом послойно-
го нанесения фотополимерных композиций. Ис-
пользовались материалы разработки ООО «S&H
Technology» (г. Санкт-Петербург) — УФ-полимери-
зующиеся грунтовки и лаки на основе уретан-
акрилатных олигомеров.
Ключевые слова: оптический кабель, технология,
покрытия, ультрафиолетовое отверждение.

FEATURES OF TECHNOLOGY OF APPLICATION OF UV-CURING COMPOSITIONS ON OPTICAL FIBER

Ph.D. O. E. Babkin, L. A. Babkina, V. V. Il'ina
The article describes the technology introduced
in 2017 at the Russian enterprise for the produc-
tion of optical cables — ЗАО «Optikonolokonnnye
Sistemy» (Saransk). The technology provides for the
production of a protective polymer coating on glass
fibers by the layer-by-layer application of photopol-
ymer compositions. Materials used were developed
by ООО «S&H Technology», St. Petersburg — UV-poly-
merizing primers and varnishes based on urethane
acrylate oligomers.
Keywords: optical cable, technology, coatings,
UV-curing.

НОВОЕ АКРИЛОВОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ БЕСПРОБЛЕМНЫХ ФАСАДНЫХ ПОКРЫТИЙ ПО МИНЕРАЛЬНЫМ

ПОВЕРХНОСТЯМ С РАСШИРЕННЫМ ОКРАСОЧНЫМ СЕЗОНОМ

**М. Сэше, С. Айро, К. Бод, Э. Буссо, д-р А. Фрим,
Р. Жуков**
Разработана платформа LEB (связующее с пони-
женным выпотеванием поверхностно-активных
веществ — ПАВ) для производства тонкопленоч-
ных и антикарбонизационных покрытий. Новое
связующее обеспечивает очень слабое вымыва-
ние ПАВ, прекрасную стойкость к высоким, хоро-
шие антикарбонизационные свойства и стойкость
к раннему дождю, которые позволяют расширить
возможное окно применения (окрасочный сезон).
Рецептуры на его основе отличаются очень низ-
кой эмиссией летучих органических соединений и
соответствуют самым строгим современным тре-
бованиям по охране окружающей среды. В статье
описана новая технология синтеза связующего
и превосходные свойства, которые могут быть
достигнуты с его помощью.
Ключевые слова: LEB, водно-дисперсионные ЛКМ,
акриловый полимер, экссудат.

A NEW PURE ACRYLIC BINDER FOR PROBLEM- FREE, EXTERIOR MASONRY COATINGS WITH EXTENDED APPLICATION WINDOW

**M. Secher, C. Airaud, C. Baude, E. Bousseau,
Ph.D. A. Fream, R. Zhukov**
Innovative Low Exudation Binder (LEB) Platform
has been extended to applications such as thin-film
and anti-carbonation coatings. The new binder,
possesses very low surfactant leaching, excellent
efflorescence resistance, good anticarbonation
properties, and very early rain resistance, which
permits the application window to be extended.
Formulations based on the new binder have very
low VOC emissions, and are in-line with all the most
stringent current environmental requirements.
The paper describes the new technology, and the
excellent properties that can be achieved when
formulating with it, especially in thin-film and
anticarbonation coating applications.
Keywords: LEB, water-dispersion paints, acrylic
polymer, exudate.

ТЕХНИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ГИДРОИЗОЛЯЦИОННЫХ МЕМБРАН ОТ КОМПАНИИ ЛАРЧФИЛД ЛСН

А. Огнева
Рассмотрены методы получения гидроизоляци-
онных мембран на основе бутадиен-стирольных
и акриловых дисперсий для одно- и двухкомпо-
нентных материалов. Отмечено, что мембраны
на основе бутадиен-стирольных дисперсий
обладают хорошей химической стойкостью,
гидрофобностью и механическими свойства-
ми, а на основе акриловых — хорошей УФ- и
темостойкостью, необходимыми для наружного
применения. Приведена рецептура и результаты
испытаний на водо- и паропроницаемость, адге-
зию к бетону и адсорбцию воды.
Ключевые слова: дисперсия, мембраны, гидроизо-
ляция.

TECHNICAL SOLUTIONS FOR WATERPROOFING MEMBRANES FROM THE COMPANY LARCHFIELD LSN

A. Ogneva
Considered the methods of obtaining waterproofing
membranes based on styrene-butadiene and acrylic
dispersions for one- and two-component materials.
Noted that the membrane based on styrene-butadi-
ene dispersions have good chemical resistance, hy-
drophobicity and mechanical properties, and on the
basis of acrylic - good UV- and heat stability required
for outdoor use. Given the composition and test
results of water and vapour permeability, adhesion
to concrete and the adsorption of water.
Keywords: dispersion, membranes, waterproofing.

Лакокрасочные материалы и их применение
Russian Coatings Journal

УДК 667.6, 544.653.3

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ КАДМИЙ-ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ КАТОДНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Лвин Ко Ко, Д. А. Пелясова, д.т.н. М.Ю. Квасников

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
kvasnikovm@mail.ru

Создание новых металлополимерных кадмий-содержащих лакокрасочных покрытий (Пк) представляет интерес, так как кадмий широко применяется в гальванической технологии для получения коррозионностойких Пк, выдерживающих эксплуатацию в морском климате.

Метод окраски водоразбавляемых лакокрасочных материалов (ЛКМ) электроосаждением широко используется в промышленности для получения грунтовочных и однослойных Пк на металлической поверхности в условиях крупносерийного производства и доминирует в автомобилестроении, сельскохозяйственном машиностроении, приборостроении и других отраслях, характеризующихся конвейерным производством [1–3]. Используют анодное и катодное электроосаждение. Несмотря на то что этот метод применяется в промышленности уже более 50 лет, технический прогресс в этом направлении продолжается. Поскольку технологически процесс катодного электроосаждения похож на гальванические процессы, возникла гипотеза, что эти процессы можно сочетать для получения металлополимерных Пк, которые, как известно, обладают ценным комплексом свойств [4, 5]. Таким путем в последние годы были получены никель-, цинк- и медь-полимерные Пк с матрицей на основе полимера [6–8]. Особенность данных Пк — возможность введения *in situ* наноразмерных металлических частиц непосредственно в структуру Пк [9].

В данной работе исследуются получение и свойства лакокрасочных кадмий-полимерных Пк. Кадмиевые Пк широко используются в гальванической технологии для эффективной коррозионной защиты железа, эксплуатирующегося в морской воде и морской атмосфере [10]. Попытки замены кадмиевых Пк на другие до настоящего момента не имели успеха по причине их непревзойденной коррозионной стойкости.

Для исследования использовался пленкообразователь ЛКМ для катодного электроосаждения — эпоксиаминный аддукт, модифицированный блокированным изоцианатом [3]. Это один из наиболее распространенных в промышленности олигомерных

пленкообразователей ЛКМ, наносимых методом катодного электроосаждения. Структурно пленкообразователь представляет собой полиоснование, которое переводят в водорастворимое состояние за счет взаимодействия с уксусной кислотой. В качестве источника ионов кадмия использовали соль уксусной кислоты — ацетат кадмия.

Готовили водный раствор олигомерного полиэлектролита при концентрации 15% мас. по сухому остатку и ацетата кадмия с концентрацией 13 г/л. Установлено, что водные растворы ацетата кадмия и полиэлектролита полностью совместимы в широком диапазоне соотношений компонентов. При этом ни агрегативная, ни кинетическая устойчивость систем не нарушаются. К раствору олигомера при перемешивании добавляли раствор ацетата кадмия в количестве от 3,1 до 16,93 г/л.

Электроосаждение проводили в термостатируемой ванне объемом 500 мл. Катодами служили предварительно обезжиренные пластинки из стали марки 08 КП (AISI A622) площадью 0,2 дм², обезжиренные и подготовленные согласно требованиям ISO 1513:2010. Поскольку матрица Пк формируется на основе полиэлектролитного компонента, оптимальными условиями для получения Пк были признаны параметры процесса, приближенные к параметрам катодного электроосаждения полиэлектролита: режим постоянного напряжения — в пределах от 150 до 200 В, температура рабочего раствора — 30–35 °С, pH — 5–5,5. Термоотверждение Пк проводили при 180 °С в течение 20 мин. В указанных условиях формировались бездефектные ровные Пк, по внешнему виду удовлетворяющие ISO 4628 (ГОСТ Р 51691–2008). Таким образом, были получены лакокрасочные металл-полимерные Пк из систем с различным количеством вводимого ацетата кадмия.

Для измерения толщины Пк, адгезии, прочности на изгиб, сопротивления быстрой деформации, а также характеристик ускоренных коррозионных испытаний использовали стандартные методы, принятые в лакокрасочной и гальванической технологиях. Результаты испытаний полученного кадмий-полимерного Пк сравнивали с Пк,

полученными из чистого полиэлектролита, при стандартных условиях электроосаждения.

Элементный состав Пк определяли методом энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа на приборе «Quanta 650» с модулем EDAX [11].

О наличии химического взаимодействия компонентов в процессе формирования Пк судили на основе данных DSC [12] на приборе «Q-100» при скорости нагревания образца 10 °С/мин в атмосфере азота в диапазоне температур 50–280 °С.

Термомеханические свойства Пк (ТМА) [13] определяли на приборе «Q-400Е» при скорости нагрева 5 °С/мин в атмосфере сухого воздуха в диапазоне температур 20–200 °С.

О степени сшивки Пк судили по результатам расчета молекулярной массы отрезка цепи, заключенного между узлами сетки (Мс) из данных равновесного набухания в парах выбранного термодинамически активного растворителя в соответствии с теорией Флори–Ренера, а также на основании данных определения гель-золь-фракции в аппарате Сокслета [13–14].

О коррозионных свойствах Пк судили по результатам выдержки Пк в дистиллированной воде и 3%-ном растворе NaCl.

В табл. 1 представлен состав изучаемых композиций.

На рис. 1 представлен вид образцов, полученных после нанесения вышеперечисленных композиций.

Одной из важных характеристик Пк является его толщина, изменение которой в зависимости от количества добавки ацетата кадмия представлено на рис. 2.

Поскольку при электроосаждении полиэлектролитов электропроводность выше 4300 мкСм/см нежелательна, следует признать, что допустимый объем добавки ацетата кадмия не превышает 45 мл. При этом концентрация ионов кадмия в композиции составила 6,35 г/л.

Видно, что толщина Пк равномерно возрастает до объема добавки 45 мл, при этом получаемая толщина, составляющая 22–25 мкм, существенно меньше толщины полимерного Пк. Это может указывать на увеличение электросопротивления электродных

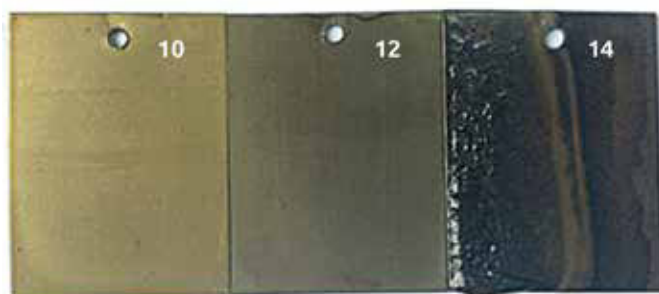


Рис. 1. Качество покрытий с увеличением концентрации ацетата кадмия при оптимальном напряжении

Примечание: № 10 (концентрация Cd^{2+} в композиции — 1,51–5,7 г/л) — равномерное глянцевое Пк желтоватого цвета без видимых дефектов; № 12 (концентрация Cd^{2+} в композиции — 6,35 г/л) — равномерные матовые Пк с золотистым оттенком без видимых дефектов; № 14 (концентрация Cd^{2+} в композиции — 8,23 г/л) — неравномерное покрытие, имеющее разнооттеночность и многочисленные дефекты. Образец под № 14 уже не является покрытием, его можно классифицировать только как брак.

осадков из-за увеличения их структурно-механических свойств (вязкости) вследствие структурирования под влиянием кадмия как усиливающего наполнителя.

Учитывая качество и толщину полученных Пк, нами была выбрана добавка электролита объемом 45 мл.

Как показали данные энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (рис. 3) в составе кадмий-полимерного Пк оптимального состава содержится около 6,5 мас. % кадмия.

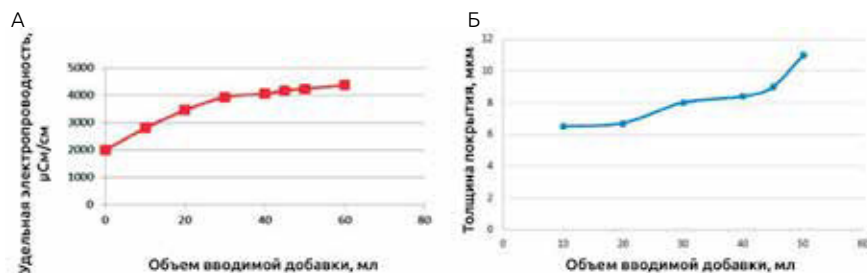


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности (А) и толщины покрытия (Б) от объема вводимой модифицирующей добавки

Для того чтобы выбрать оптимальное время нанесения, были проведены процессы длительностью от 10 до 120 с. Из представленных на рис. 4 зависимостей видно, что максимально достижимая толщина и у полимерных, и у кадмий-полимерных Пк достигается в течение 60–120 с. За оптимальное время было принято 120 с.

Таблица 1. Состав изучаемых композиций

№ композиции	Состав композиции		Концентрация Cd^{2+} в композиции, г/л
	объем раствора пленкообразующего, мл	объем раствора ацетата кадмия, мл	
1	500	0	0
2	500	10	1,51
3	500	20	2,97
4	500	30	4,33
5	500	40	5,7
6	500	45	6,35
7	500	50	7,012
8	500	60	8,23

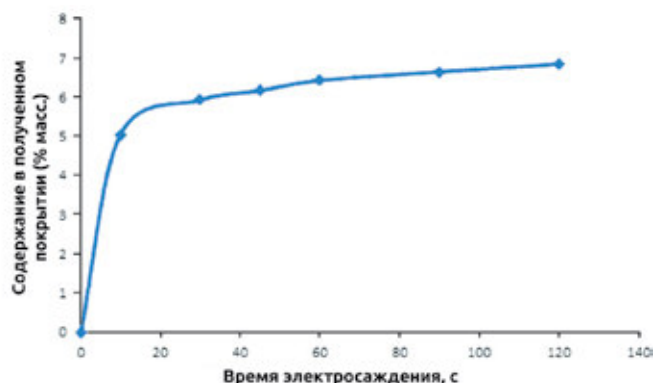


Рис. 3. Зависимость содержания кадмия в покрытии от времени осаждения

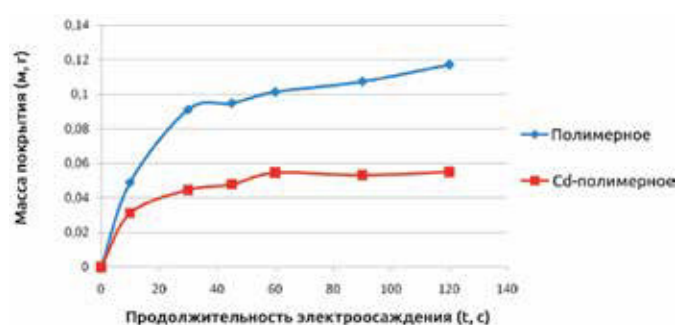


Рис. 4. Зависимость массы покрытия от продолжительности электроосаждения из композиции оптимального состава при оптимальном напряжении

В табл. 2 представлены физико-механические свойства Пк. Видно, что кадмий-полимерные Пк обладают большей прочностью при ударе и в 3 раза большей твердостью.

Несмотря на меньшую толщину кадмий-полимерные Пк имеют лучшие защитные свойства. Об этом свидетельствуют данные состояния Пк после испытаний в дистиллированной воде и в растворе 3%-ного NaCl (рис. 5 и 6 соответственно).

Для объяснения полученных результатов были проведены физико-химические исследования.

На рис. 7 представлены данные ДСК кадмий-полимерных Пк в сравнении с полимерными.

Из представленных на рис. 7 зависимостей видно, что процесс термоотверждения кадмий-полимерного Пк начинается при 177°C, т.е. на 29°C раньше, чем у полимерного Пк, — это может быть связано с

Таблица 2. Сравнение свойств полимерного и металл-полимерного покрытия

Свойства	Полимерное покрытие	Кадмий-полимерное покрытие
Толщина, мкм (ГОСТ 31993-2013)	23–25	9–10
Адгезия, балл (ГОСТ 31149-2014)	0	0
Прочность при ударе, см (ГОСТ Р 53007-2008)	70	100
Твердость по карандашу (ГОСТ 54586-2011)	3Н	8Н



Рис. 5. Внешний вид кадмий-полимерного (А) и полимерного (Б) покрытия после выдержки в дистиллированной воде в течение 2920 ч

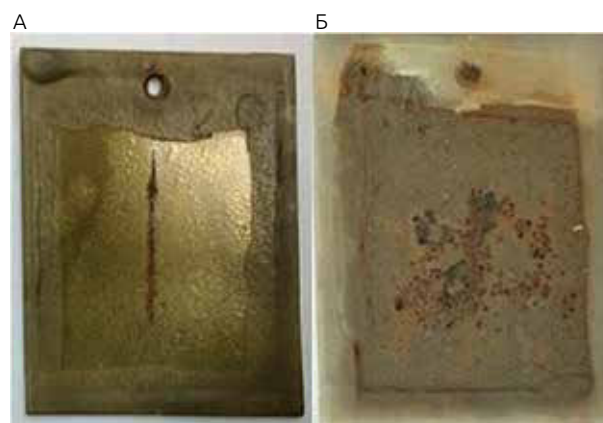


Рис. 6. Внешний вид кадмий-полимерного (А) и полимерного (Б) покрытия после выдержки в 3%-ном растворе NaCl в течение 312 ч

каталитическим действием кадмия на процессы образования трехмерной сетки.

Методом ТМА были получены зависимости изменения удельного объема Пк, полученных из композиции с оптимальным содержанием раствора ацетата кадмия и чистого пленкообразующего от температуры. Полученные зависимости представлены на рис. 8.

Из зависимостей, представленных на рис. 8, видно, что присутствие кадмия и его соединений значительно смещает характеристические пики в область больших температур. Причем первый пик соответствует температуре, при которой происходит релаксация остаточных напряжений в покрытии, а второй пик — температуре фазового перехода второго рода.

Можно предположить, что причина такого поведения заключается в том, что кадмий играет роль усиливающего наполнителя по отношению к полимерной матрице Пк, а также это может быть следствием более густой полимерной сетки. Для выяснения этого определяли величину молекулярной массы отрезка цепи между узлами сетки (Мс) из данных по равновесному набуханию.

Мерой степени сшивки является средняя молекулярная масса цепи, заключенная между узлами сетки (Мс). Она рассчитывается по формуле (1):

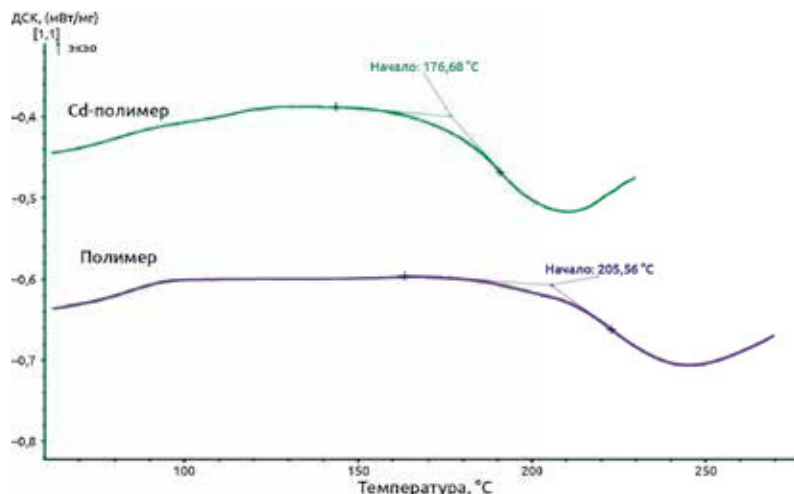


Рис. 7. Результаты исследований ДСК для полимерного и кадмий-полимерного покрытий

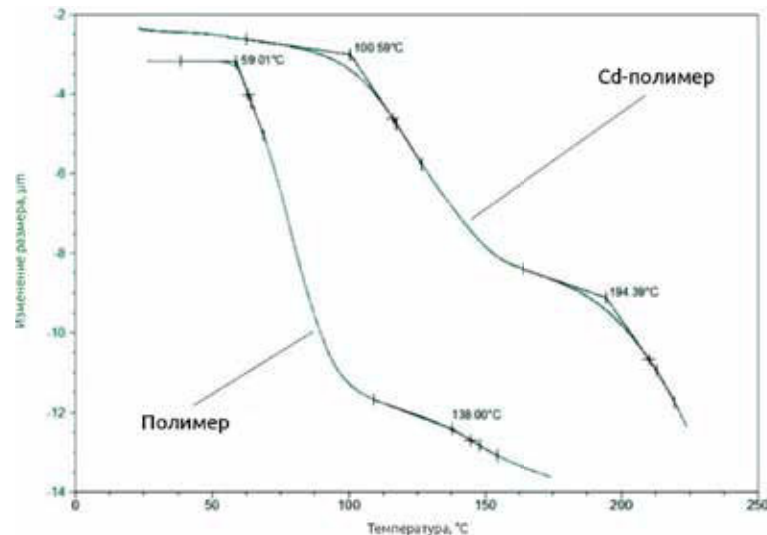


Рис. 8. Термомеханические кривые полимерного и кадмий-полимерного покрытий

$$M_c = -\frac{\rho_{n.n.} V_1 \left(\sqrt[3]{V_2} - \frac{2V_2}{F} \right)}{\psi V_2^2 + V_2 + \ln(1 - V_2)}, \quad (1)$$

где $\rho_{n.n.}$ — плотность полимерного Пк, г/см³;
 V_1 — молекулярный объем растворителя, см³/моль;
 V_2 — объемная доля полимера в набухшем образце, см³/моль;
 F — функция узла сшивки ($F=3$, так как при термоотверждении Пк образуется трехмерная сетка);
 ψ — константа Хаггинса (была рассчитана ранее, равна 0,173).

Плотность полимерного Пк рассчитывается по формуле (2):

$$\rho_{n.n.} = \frac{P}{2 \cdot S \cdot d}, \quad (2)$$

где P — масса образовавшегося Пк, г;
 S — площадь образца, см²;
 d — толщина Пк, см.

Молекулярный объем растворителя рассчитывается по формуле (3):

$$V_1 = \frac{M_p}{\rho_p}, \quad (3)$$

где M_p — молекулярная масса растворителя, г/моль;

ρ_p — плотность растворителя, г/см³.

Объемная доля полимера в набухшем образце рассчитывается по формуле (4):

$$V_2 = \frac{\frac{m}{\rho_{n.n.}}}{\frac{m}{\rho_{n.n.}} + \frac{\Delta m}{\rho_p}}, \quad (4)$$

где m — навеска полимера, г;

$\rho_{n.n.}$ — плотность полимерного Пк, г/см³;

Δm — количество поглощенного растворителя или его паров, г;

ρ_p — плотность растворителя, г/см³.

Расчеты показали, что средняя молекулярная масса цепи, заключенная между узлами сетки (M_c) у кадмий-полимерного Пк равна 290 г/моль. Ранее было определено, что у чистого полимерного Пк средняя молекулярная масса цепи между узлами сшивки равна 970 г/моль [14]. Это показывает, что степень сшивки у кадмий-полимерного Пк в 3,3 раза больше, чем у полимерного. Полученные результаты подтверждаются определением гель-фракции в аппарате Сокслета. Было установлено, что гель-фракция кадмий-полимерных Пк (94%) превышает гель-фракцию Пк без кадмия (70%).

Высокие значения гель-фракции и степени сшивки, так же, как и уменьшение температуры начала термоотверждения,

можно объяснить каталитическим действием кадмия, снижающим необходимую энергию активации процесса, а также усиливающим влиянием кадмия на матрицу Пк. Небольшую толщину получающегося металлополимерного Пк можно объяснить увеличением электросопротивления электроосажденного осадка за счет роста его плотности. Были проведены исследования ионного состава воды, в которой длительное время выдерживали кадмий-полимерные Пк, — они показали отсутствие в воде ионов кадмия.

ВЫВОДЫ

1. Совместным электроосаждением на катоде аммонийсодержащего полиэлектролита и кадмия из общей композиции водных растворов полиэлектролита и ацетата кадмия получены кадмий-полимерные Пк. Установлен оптимальный состав композиции и условия электроосаждения.
2. Исследованы свойства полученных Пк. Установлено, что кадмий-полимерные Пк по сравнению с Пк без кадмия обладают большей прочностью при ударе, в 3 раза большей твердостью и существенно

лучшими защитными свойствами, несмотря на меньшую толщину.

3. Установлено каталитическое действие кадмия на процесс термоотверждения и усиливающее действие кадмия по отношению к структурной сетке Пк. В результате кадмий-полимерные Пк обладают более густой сеткой и большей температурой стеклования.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00097.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковлев А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: учебное пособие для вузов. — Л.: Химия, 1981. — 352 с.
2. Крылова И. А., Квасников М. Ю. Окраска методом электроосаждения на рубеже веков // Лакокрасочные материалы и их применение. — 2001. — № 4–6. — С. 10, 24, 26.
3. Крылова И. А., Квасников М. Ю. Современное состояние и перспективы развития метода окраски электроосаждением водоразбавляемых ЛКМ // Промышленная окраска. — 2008. — № 4. — С. 120–143.
4. Помогайло А. Д., Севостьянов В. С. Металлосодержащие мономеры, полимеры и их смеси. — М.: Химия, 1988. — 384 с.
5. Дейнега Ю. Ф., Ульберг З. Р. Электрофоретические композиционные покрытия. — М.: Химия, 1989.
6. Квасников М. Ю., Королев Ю. М., Киселев М. Р., Антипов Е. М. и др. Металло-полимерные покрытия, получаемые совместным электроосаждением на катоде олигомерных соединений и никеля // Гальванотехника и обработка поверхности. — 2015. — Т. 23, № 1. — С. 39–46.
7. Павлов А. В., Квасников М. Ю., Уткина И. Ф., Лукашина К. В. Цинк-полимерные покрытия, получаемые одновременным электроосаждением на катоде аминоксодержащего полиэлектролита и электрическим восстановлением цинка // Химическая промышленность сегодня. — 2015. — № 2. — С. 18–23.
8. Силаева А. А., Квасников М. Ю., Варанкин А. В., Антипов Е. М., Киселев М. Р. Лакокрасочные теплопроводные медь-полимерные покрытия, получаемые электроосаждением // Журнал прикладной химии. — 2015. — Т. 88, Вып. 12. — С. 1699–1702.
9. Квасников М. Ю., Романова О. А., Смирнов К. Н., Уткина И. Ф., Киселев М. Р., Королев Ю. М., Крылова И. А., Антипов Е. М., Силаева А. А. Получение металлполимерных покрытий сочетанием катодного электроосаждения и гальванического нанесения металлов // Наука о полимерах. — 2015. — Вып. 57, № 4, часть А. — С. 473–479.
10. Ильин В. А. Цинкование и кадмирование. — Л.: Mashgiz, 1961. — 52 с.
11. ЦКП «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях» при ФТИ им. А. Ф. Иоффе. Рентгеноспектральный микроанализ с использованием энергодисперсионного спектрометра: Методические указания к лабораторным работам по диагностике материалов. — СПб., 2010.
12. Хохлов А. Ч. Основы дифференциальной сканирующей калориметрии. — Москва: Изд-во МГУ, 2010. — 17 с.
13. Олихова Ю. В., Горбунова И. Ю. Термические методы исследования. Термомеханические методы анализа полимеров: Учебное пособие. — М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. — 94 с.
14. Карякина М. И. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий. — М.: Химия, 1988. — 272 с.
15. Квасников М. Ю., Павлов А. В., Силаева А. А., Варанкин А. В., Антипов Е. М., Киселев М. Р., Крылова И. А., Королев Ю. М. Свойства металлполимерных покрытий, получаемых совместным электроосаждением на катоде полиэлектролита и металлов // Физикохимия поверхности и защита материалов. — 2016. — Т. 52, № 6. — С. 640–649.

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Авторы: А. Д. Яковлев, С. А. Яковлев



В книге описаны основные виды лакокрасочных покрытий целевого (функционального) назначения. Указаны их состав, свойства и области применения. Рекомендуется для студентов химико-технологических вузов. Рассчитана на широкий круг читателей, связанных с производством и применением лакокрасочных материалов и покрытий. Рекомендовано ученым советом Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета) в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Химическая технология высокомолекулярных соединений» (СПб.: Химиздат, 2016. — 272 стр., илл.).

Ознакомиться с оглавлением и заказать книгу можно на сайте www.paint-media.com