

УЛУЧШЕНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ АГРЕГАТОВ И УЗЛОВ ВОЕННОЙ ТЕХНИКИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ ЭПОКСИДУРЕТАНОВЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМ

О.А. Шевцова, Т.А. Жадан, Т.В. Войтенкова, А.В. Гайнутдинов
(Харьковский институт танковых войск)

Предлагается для антикоррозийной защиты агрегатов и узлов военной техники использовать водные композиционные эпоксидуретановые покрытия на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 и полиуретан-семикарбазида ПУС-КВ. Приведена методика получения указанных покрытий методом электроосаждения на катоде, а также основные кинетические закономерности процесса совместного электроосаждения эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 и полиуретан-семикарбазида ПУС-КВ.

покрытия антикоррозийные, эпоксидполиуретановые, электроосаждение, композиция, методика

Постановка проблемы. Вооружения и военная техника (ВВТ) имеют специфичные особенности и условия хранения, связанные с тем, что:

- эксплуатация ВВТ в полевых условиях требует соответствующей защиты от климатического влияния в широком диапазоне разнообразных факторов, которые разрушают поверхности изделий;
- хранение стратегических запасов ВВТ вызывает необходимость долгосрочной защиты от вредных факторов окружающей среды.

Решение этих проблем осуществляется путем нанесения защитных покрытий (лаки, краски и др.). Перспективным, но недостаточно изученным методом защиты металлических поверхностей является нанесение на них полимерных, в частности, полиэпоксидных и полиуретановых композиций [1].

Анализ публикаций. При анализе литературы по эпоксиполиуретановым полимерам обращает на себя внимание многообразие возможностей взаимной модификации эпоксидных соединений и полиуретанов [1]. Широкие возможности в этом направлении обеспечивает использование композиционных систем эпоксидных смол и полиуретанов [2 – 4]. В этом случае реализуется возможность целенаправленного улучшения свойств как полиэпоксидов, так и полиуретанов и одновременно значительно увеличивается набор исходных соединений и вариантов синтеза полимерных систем [1].

Соединение с эпоксидами придает полиуретановым материалам улучшенную адгезию, большую химическую стойкость и повышенную теплостойкость [1, 2]. Область разработки эпоксиполиуретановых материалов представлена в данное время многочисленными публикациями, в основном, патентами, число которых прогрессивно растет.

Особый интерес с экологической точки зрения представляют водные композиции указанных полимеров [5, 6]. При этом создается возможность нанесения полимерных покрытий (Пк) на токопроводящие поверхности методом электроосаждения, что имеет ряд преимуществ: возможность получать равномерные по толщине покрытия на изделиях сложной конфигурации, а также решение экологических проблем и вопросов техники безопасности [7, 8].

Формулирование целей. Практической целью данной статьи является разработка методики нанесения эпоксидуретановых композиционных покрытий (Пк) на основе ЭД-20 и ПУС-КВ на токопроводящие поверхности, которая в перспективе может стать основой разработки технологического процесса антикоррозионной и антиадгезионной обработки деталей и узлов ВВТ.

Цели статьи: 1) разработка методики получения электрохимических полимерных Пк из водных композиций ЭД-20/ПУС-КВ; 2) экспериментальное определение оптимальных параметров (условий) нанесения и отверждения эпоксиуретановых композиционных Пк с высокими антикоррозионными и адгезионными характеристиками; 3) изучение кинетических закономерностей процесса совместного электроосаждения ЭД-20 и ПУС-КВ.

Изложение основного материала. Исходной системой для формирования антикоррозионных защитных полимерных Пк выбрана композиция водных дисперсий эпоксидно-дианового олигомера ЭД-20 и высокомолекулярного иономера ПУС-КВ (полиуретансемикарбазида). Характеристика компонентов полимерной смеси приведена в табл. 1.

Для нанесения полимерного Пк на металлическую подложку предложен метод катодного электроосаждения. Это обусловлено, во-первых, зарядом частиц полимерной дисперсии (ξ -потенциал частиц системы ЭД-20/ПУС-КВ измеренный методом подвижной границы + 4,5 мВ), во-вторых, преимуществами в сравнении с анодным электроосаждением: при этом исключается электрохимическое растворение покрываемого металла, обеспечивается лучшая щелочестойкость Пк [7]. Эксперименты по электроосаждению водных дисперсий ЭД-20/ПУС-КВ проводили в потенциостатическом режиме, что позволяет осуществлять целенаправленное селективное течение процесса на электроде.

Характеристика компонентов полимерной смеси

Название компонентов	Показатели					
	Средняя молекулярная масса	Содержание нелетучих веществ, с/о, %	Вязкость по ВЗ-4, сек.	Показатель pH	Другие показатели	ξ -потенциал, мВ
ЭД-20	390 – 430	76,0 ± 4,0	90 ± 0,5	7,0 ± 0,1	ЭЧ-19-20, ГЧ-16-18	– 6,01
ПУС-КВ	Около 40000	27,0 ± 3,0	11,4 ± 0,5	3,25 ± 0,05	0,77 мЭВ/г	+ 24,15

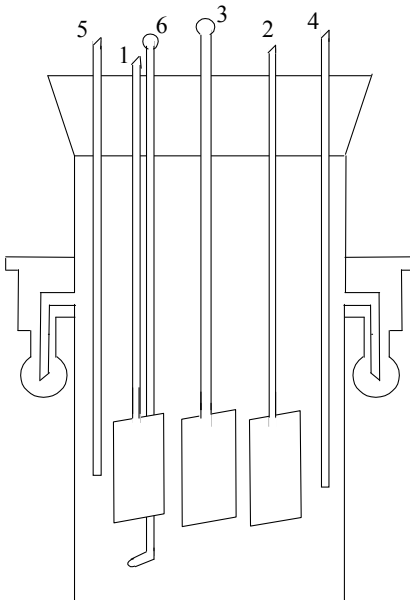


Рис. 1. Электролизер для получения полимерных покрытий: 1, 2 – аноды; 3 – катод; 4, 5 – трубки для продувки аргоном; 6 – термометр

Методика получения полимерных покрытий на поверхности электрода электроосаждением эпоксидуретановых водных систем.

Эксперименты проводили при температуре 20 ± 1 °С в термостатированных ячейках (цилиндрическая ячейка без диафрагмы объемом 50 мл) (рис. 1). В системе предусмотрена продувка раствора аргоном. В качестве катода исследованы пластины размером $45 \times 25 \times 0,1$ мм из стали X18410T, стали 10, латуни МНЖ-5-1, ЛА-77-2, дюрала Д-16. Подготовка поверхности рабочего электрода проводилась согласно методики [9]. Анодом служит пластина из стеклографита ($35 \times 25 \times 2$ мм). Расстояние между электродами 20 мм.

Гель- и зольфракции неотвержденных или отвержденных Пк определили методом экстракции ацетоном при кипении в аппарате Сокслета в течение 10 часов, согласно методике [10].

Отверждение полученных на катоде Пк проводили в термошкафу при $t = 150 \pm 5$ °С в течение до – 120 минут.

Для характеристики электрических свойств частиц дисперсных систем ЭД–20, ПУС–КВ, ЭД/ПУС–КВ определяли значение электрокинетического (ξ -потенциала) частиц этих дисперсий методом подвижной границы [11] в приборе Чайковского (типа прибора Кена).

Для определения состава сополимеров, а также гель-фракций и отвержденных Пк использовали метод ИК-спектроскопии в диапазоне частот $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$. Разработана следующая методика подготовки образцов. В случае анализа насыщенных исходных олигомеров и образцов непосредственно после осаждения. Для удаления влаги, мешающей проведению спектрального анализа, исследуемый образец помещали в "пистолет Фишера", где при пониженном давлении и в условиях непрерывного нагревания парами кипящего растворителя (CCl_4) осушали до содержания влаги, соответствующего минимальной оптической плотности деформационных колебаний Н–ОН воды (не выше 15%), определяемой по интенсивности полосы поглощения 1650 см^{-1} . Полученная мазьобразная масса раздавливалась между двумя пластинами КВч. В случае твердых образцов (отвержденных Пк) применялась методика прессования таблеток с КВч (2 вес. части полимера на 100 вес. час. КВч).

Запись спектра проводили при следующих оптимальных условиях записи ("Specord JR-75"):

- время записи – 13,2 мин.;
- щелевая программа – 3;
- усилие – 3;
- постоянная времени – 3 сек.;
- масштаб регистрации – 15 мм (100 см^{-1});
- область исследования – $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$.

С целью выбора оптимальных условий получения Пк изучены кинетические зависимости процесса. Рассмотрим наиболее важные из них:

При электролизе водной дисперсии ЭД–20 масса осадка на катоде практически не изменяется с ростом напряжения. Иной характер изменения массы осадка при электролизе водной дисперсии ПУС–КВ ($\xi + 24,15 \text{ мВ}$) (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что напряжение заметно влияет на величину массы осадка ПУС–КВ на электроде, при этом с увеличением напряжения резко возрастает величина начального тока (рис. 3).

Характер зависимости плотности тока от времени электролиза для систем ЭД–20/ ПУС–КВ аналогичен приведенной выше зависимости для ПУС–КВ, при этом абсолютная величина плотности тока примерно в 2 раза ниже, чем для ПУС–КВ (при том же потенциале) и пропорциональна концентрации ПУС–КВ в полимерной системе.

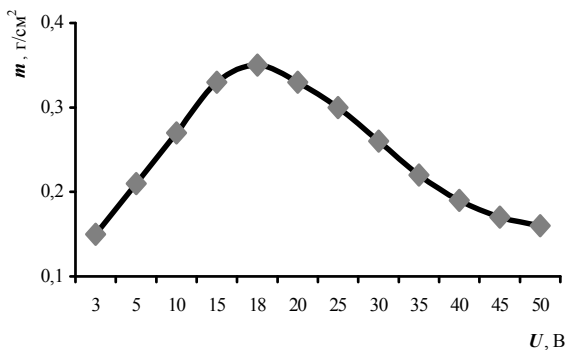


Рис. 2. Зависимость массы осадка ПУС-КВ на катоде от напряжения

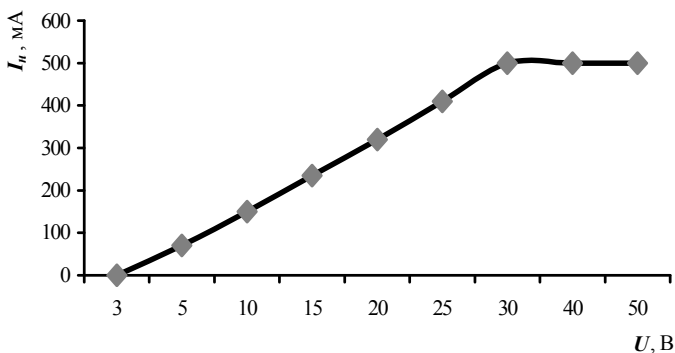


Рис. 3. Зависимость начального тока от напряжения при электролизе водной дисперсии ПУС-КВ

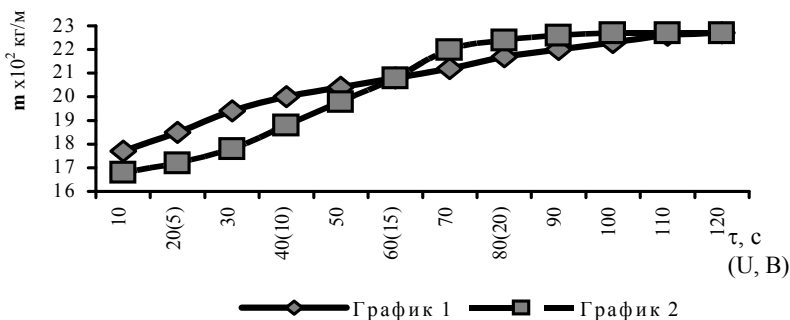


Рис. 4. Изменение массы осадка на электроде для водных систем ЭД-20 / ПУС-КВ в зависимости от режима осаднения: 1 – от времени электролиза (U = 10 В); 2 – от напряжения (τ = 120 с)

При совместном осаждении ЭД-20 и ПУС-КВ кривые зависимости массы Пк от напряжения и времени электролиза имеют вид, представленный на рис. 4, из которого видно, что с ростом напряжения и времени электролиза характерно резкое возрастание выхода полимерного Пк до определенного значения (кривая 1 и 2, рис. 4), после чего при достижении определенного значения плотности тока и времени электролиза (90 – 180 с) стабилизируется при оптимальном значении массы Пк.

Увеличение выхода полимера (массы) объясняется увеличением количества (концентрации) частиц в при катодном слое до определенной границы поскольку по мере его роста усиливается газовыделение на катоде вследствие интенсивного восстановления ионов водорода, что ухудшает качество получаемых Пк, в частности, их адгезию и затрудняет процесс полимеризации. С другой стороны падение плотности тока, уменьшает время отверждения Пк за счет уменьшения толщины образующей пленки.

Совокупность экспериментальных данных по определению оптимальных условий формирования полимерных эпоксидуретановых покрытий на основе ЭД-20 и ПУС-КВ приведены в табл. 2.

При катафоретическом осаждении смеси водных дисперсий ЭД-20 и ПУС-КВ на электроде наблюдается образование прозрачных (после отверждения) Пк, что свидетельствует о протекании процесса сополимеризации.

Таблица 2

Оптимальные условия получения композиционных эпоксидуретановых покрытий

Состав системы	Рабочий потенциал катода, В	Плотность тока, А/м ²	Время электролиза, с	Температура отверждения, °С	Время отверждения, мин.
50 в.ч. ЭД-20 + 50 в.ч. ПУС-КВ	-8,0 -10,0	250 – 270	90 – 120	140 – 150	90 – 120

В табл. 3 приведены данные по количественному определению гель-фракций (при экстракции в ацетоне) индивидуальных олигомеров, а также их смеси.

В ИК-спектре гель-фракции осадка, полученного при электролизе систем ЭД-20/ПУС-КВ после экстракции ацетоном практически отсутствует полоса поглощения эпоксидных групп (ν 915 см⁻¹), хотя четко просматривается полоса 830 см⁻¹ фенолиновой группы, характерная для исходной ЭД-20. Одновременно, в спектре гель-фракции эпоксидуретано-

вого Пк четко определяются полосы, характерные для ПУС-КВ в области валентных колебаний C – O уретановых и семикарбазидных групп: 1730 см^{-1} (C = O своб) и 1670 см^{-1} (C = O связ), а также 1540 см^{-1} (амид II).

Таблица 3

Количественное определение гель-фракций (при экстракции в ацетоне) индивидуальных олигомеров, а также их смеси

Система	Содержание гель-фракции после экстракции ацетоном в течение 10 часов, %	
	Окувание	Электролиз (10В, 120с)
ЭД-20	0	0
ПУС-КВ	38,75	51,25
ЭД-20/ПУС-КВ (50 : 50 вес.ч.)	16,30	66,66

Все это свидетельствует об образовании сшитого полимера с участием эпоксидных групп ЭД-20. Данные ИК-спектрального анализа подтверждают, что в спектре осадка на катоде на 45 – 50% уменьшается интенсивность полосы поглощения эпоксидных групп ($\nu\ 915\text{ см}^{-1}$).

Конверсия эпоксидных групп при термообработке эпоксиуретановых Пк рассмотрена в табл. 4.

Таблица 4

Конверсия эпоксидных групп при термообработке эпоксиуретановых Пк

Конверсия ЭГ, %	Начальные данные	Время выдержки при 150 °С, мин.					
		15	30	45	60	90	120
Окувание	0	5,6	8,7	15,2	22,5	31,4	49,6
Электролиз U = 10 В; $\tau = 120\text{ с}$	48,0	56,7	62,3	68,2	71,4	75,2	79,1

Таким образом конверсия эпоксидных групп (до 50 %) в процессе совместного электролиза ЭД-20 и ПУС-КВ, а также снижение растворимости осадка, сформированного на катоде, свидетельствуют про образование на электроде качественного нового покрытия, которое содержит как фрагменты полиуретанового полимера, так и эпоксидного олигомера, причем образованный продукт имеет трехмерную структуру.

Выводы. Разработка методики получения полимерных Пк на поверхности электрода из эпоксидуретановых водных дисперсий позволяет рекомендовать оптимальный состав и режим отверждения композиционных эпоксидуретановых Пк с высокими антикоррозионными характеристиками, что особенно актуально в современных экологически нестабильных условиях для защиты металлических поверхностей ВВТ от коррозии.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Омельченко С.И., Кадурина Т.И. Модифицированные полиуретаны.* – К.: Наук. думка, 1983. – 225 с.
2. *Сарачук М.Д., Жак В.Л. и др. Латексно-эпоксидные композиции для защитных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение.* – 1998. – № 1. – С. 3 – 4.
3. *Михеев В.В., Зайнуллина Л.Т. Порошковые композиции на основе смесей эпоксидного и уретанового олигомеров. (Казанский технологический университет) // Лакокрасочные материалы и их применение.* – 2001. – № 4. – С. 3 – 5.
4. *Суменкова О.В., Осипчик В.С., Лебедь Е.Д., Иванова Е.Н. Регулирование свойств ЭД–20 уретановыми олигомерами // Пластмассы.* – 2002. – № 1. – С. 13 – 15.
5. *Заявка 202 30355 МКИ С 08G 20/56. Германия. Водная двухкомпонентная система с улучшенной адгезией и устойчивостью к коррозии. Заявлено 07.05.1999 г. Опубликовано 09.11.2000 г.*
6. *Александрова Ю.В., Матюхин Ю.В., Карпенко Р.И. Полиуретановые водные дисперсии // Пластмассы.* – 1977. – № 2. – С. 57 – 58.
7. *Крылова И.А., Коган Н.Д., Ратников В.И. Окраска электроосаждением.* – М.: Химия, 1982. – 248 с.
8. *Yang Fang-In. Изучение электрохимического осаждения // J. Xiamen Unit / Natur Sci.* – 2001. – 1, УО, № 2. – Р. 6 – 8.
9. *Войрес В.Б., Бычков В.А., Войтанович О.Л. Усовершенствование метода определения содержания эпоксидных групп // Химия, технология веществ и их применение.* – Львов: Львовский университет. – С. 32 – 38.
10. *Карякина М.И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочного материала и покрытий.* – М.: Химия, 1977. – 238 с.
11. *Духин С.С. Электропроводимость и электрокинетические свойства дисперсных систем.* – К.: Наук. думка, 1972. – 246 с.

Поступила 7.03.2005

Рецензент: доктор технических наук профессор А С. Черепнев,
Харьковский национальный технический университет сельского хозяйства.