

А. А. Коноплева, Н. М. Селиванова, Д. М. Торсуев,
В. П. Барабанов

АНТИКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПОЗИЦИОННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

Ключевые слова: катофорез, дисперсия политрифторхлорэтилена, катионный полиэлектролит, пигмент, электростатическое напыление.

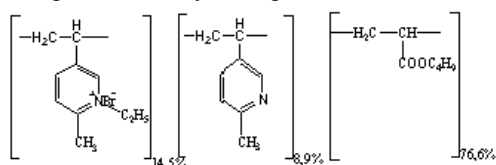
Разработана полимерная композиция для катофореза, включающая дисперсные частицы политрифторхлорэтилена и полиэлектролитную сополимерную пиридиниевую соль. На катоде формируются равномерные тонкие пленки, на которые дополнительно наносится электростатическим напылением порошок фторпласта.

Key words: cataphoresis, dispersion of polytrichlorfluorethylene, cationic polyelectrolyte, pigment, electrostatic deposition.

Polymer composition for cataphoresis is developed. This composition includes dispersed polytrichlorfluorethylene particles and polyelectrolyte copolymer pyridinium salt. PTFE powder is electrostatically sprayed on the uniform thin films formed on the cathode.

В настоящее время существует большое количество полимеров для получения многокомпонентных покрытий на электроде [1-4]. Наибольший интерес представляют фторпласты благодаря их химической стойкости [3]. В связи с этим особое значение представляют исследования процессов электроосаждения фторпластов совместно с другими полимерами, пигментами. На кафедре физической и коллоидной химии КНИТУ в течение ряда лет разрабатываются различные фторпластовые композиции для электроосаждения на основе политрифторхлорэтилена (ФП-3). По защитному действию покрытия из ФП-3 значительно превосходят известные антикоррозионные покрытия благодаря тому, что этот материал способен образовывать практически бездиффузные пленки. Частицы фторпласта только в ДМФА смачиваются, незначительно набухают, приобретают отрицательный заряд и способны осаждаться на аноде.

Для получения фторпластовых покрытий на катоде была разработана композиция, в которой положительный заряд частицам фторпласта придает специально синтезированный катионный полиэлектролит, который представляет собой сополимерную пиридиниевую соль N-этил-2-метил-5-винилпиридиний бромид с 2-метил-5-винилпиридином и бутилакрилатом состава:



В отличие от низкомолекулярных ПАВ, которые только нейтрализуют поверхностный заряд, катионные полиэлектролиты способны перезаряжать частицы фторпласта [5].

Равномерные когезионно- и адгезионно-прочные покрытия получаются при определенной концентрации полиэлектролита, равной $7 \cdot 10^{-3}$ г/100 мл, которая соответствует формированию монослоя макромолекул, адсорбированных на частицах ФП-3, и максимальной величине электрокинетического потенциала $\zeta = +11,4$ мВ (рис. 1). При значительном

содержании бутилакрилата в макромолекуле сополимера (не менее 76%) сополимерная соль оказывает пластифицирующее действие и придает эластичность электроосажденным покрытиям.

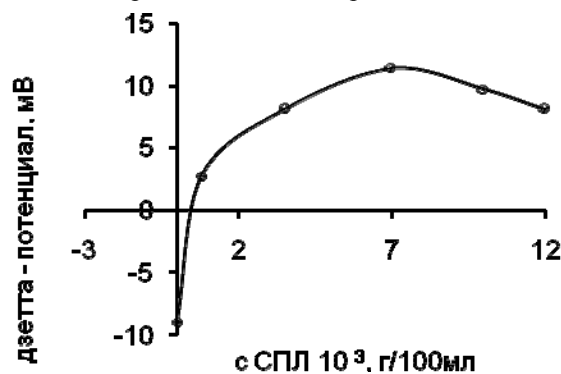


Рис. 1 – Зависимость ζ -потенциала от концентрации СПЛ для частиц фторопласта (ФП-3)

Для получения плотных безпористых осадков и улучшения защитной функции полимерного покрытия вводили пигменты и наполнители различной природы в количестве 5% от содержания фторпласта.

В начале электроосаждения из катофорезной композиции (первые 1—3 сек) происходит электрохимическое восстановление поликатионов пиридиния сополимерной соли, приводящее к образованию первого поверхностного слоя. При этом макромолекулы сополимера прочно адсорбируются на поверхности электрода, образуя поверхностное соединение с материалом электрода, что обеспечивает хорошую адгезию к подложке. На последующих стадиях в эту однородную матрицу, состоящую из макромолекул полиэлектролита, включаются частицы фторпласта и пигментов.

Из рис. 2 зависимостей привеса полимерной композиции на электроде от напряжения (рис. 2) видно, что на металлической подложке с ростом напряжения наблюдается увеличение массы осадка на электроде. Однако, при больших напряжениях привес снижается, образуются дефекты, формиру-

ются рыхлые агрегаты, которые отрываются от подложки. Экстремальный вид зависимости позволил установить диапазон напряжений, при которых осаждаются качественные покрытия. Причем, введение в композицию пигментов (рис. 2, кривые 1-5) приводит к увеличению привеса по сравнению с ненаполненным фторпластовым покрытием (рис. 2, кривая 6) и улучшению равномерности образующихся комбинированных покрытий.

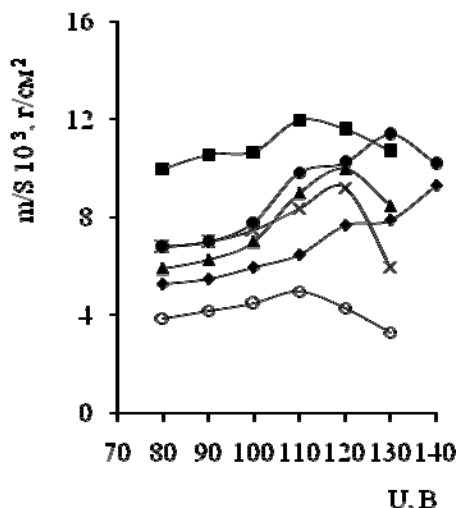


Рис. 2 – Зависимость привеса полимерного осадка на электроде от напряжения 1. ZnO, 2. Cr₂O₃, 3. Al-пудра, 4. Zn-пыль, 5. CaHPO₄·2H₂O, 6. Ф-3

Продолжительность процесса электроосаждения не превышает 20 сек, при этом толщина образующегося покрытия составляет 25—30 мкм. Формирующийся на электроде полимерный осадок изолирует металлическую подложку, поэтому получить покрытие большей толщины методом электроосаждения нельзя. Этот недостаток можно преодолеть, используя комбинированный метод, сочетающий электроосаждение и электростатическое напыление, которое позволяет получить покрытие толщиной до 400 мкм.

Суть комбинированного метода заключается в следующем. Электроосаждением из катодной композиции на катод наносится равномерный по толщине осадок, который после термообработки дает практически безпористое покрытие толщиной до 25 мкм с хорошей адгезией к основе (грунт). Для увеличения толщины покрытия на этот электроосажденный грунтовочный слой напыляются три-четыре слоя порошка ФП-3 с соответствующим пигментом, при этом общая толщина покрытия достигает 200 мкм. Исследования показали, что такие

покрытия более коррозионно стойкие и малопроницаемы для агрессивных ионов (рис. 3).

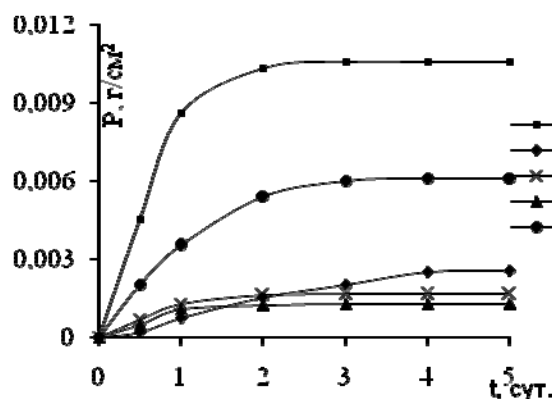


Рис. 3 – Кинетические кривые проницаемости комбинированных покрытий: 1. грунт 1.+2ЭСН Cr₂O₃, 2. грунт 2 +2ЭСН ZnO, 3. грунт 3 +2ЭСН CaHPO₄·2H₂O, 4. грунт 4+2ЭСН Al-пудра, 5. грунт 5+ 2ЭСН Zn-пыль

Таким образом, из сказанного можно сделать вывод, что основными процессами при электроосаждении полимеров являются электрохимические, химические и коллоиднохимические реакции на электроде и в приэлектродном слое с участием различных полимеров. Изучение механизма этих реакций представляет самостоятельную область исследований, которая в настоящее время приобретает большое значение в связи с разработкой модифицированных электродов для электрохимического анализа и различного типа мембран. Установив механизм электродных процессов и выявив специфические особенности воздействия различных факторов на процесс электроосаждения полимеров, можно получать покрытия с регулируемым комплексом эксплуатационных характеристик.

Литература

1. С.В. Генель, В.А. Белый, В.Я. Булгаков. *Применение полимерных материалов в качестве покрытий*. Химия, Москва, 1968. 213 с.
2. А.Д. Яковлев. *Лакокрасочные материалы и их применение*, 4. 20-25 (2002).
3. С.А. Дринберг. *Пластические массы*, 8. 37-38 (2001).
4. А.В. Меркутова, А.А. Коноплева, А.Н. Садова, В.П. Архиреев, Д.М. Торсуев, *Вестник Казан. технол. ун-та*, 10, 408-412 (2010).
5. В.П. Барабанов, Г.Я. Вяселева, Д.М. Торсуев, А.А. Коноплева. *ЖПХ*, 60, 4, 890-895 (1987).
6. Н.М. Селиванова, Г.Я. Вяселева, А.А. Коноплева, В.П. Барабанов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 45, 6, 100-103 (2002).

© А.А. Коноплева – канд. хим. наук, доц. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, tatorsueva@yandex.ru; Н. М. Селиванова – канд. хим. наук, доц. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ; Д. М. Торсуев – канд. хим. наук, доц. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ; В. П. Барабанов – д-р хим. наук, проф. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ.