

Russian Coatings Journal

# ЛКМ

ISSN 0130-9013



## ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

## Lakokrasochnye Materialy i Ikh Primenenie

№ 12/2017 ♦ [WWW.PAINT-MEDIA.COM](http://WWW.PAINT-MEDIA.COM), [WWW.ЛАКИКРАСКИ.РФ](http://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!

ATTONATE  
ATTCURE  
ATTLAMINE  
ATTSHIELD  
ATTDY



**АТТИКА**  
Промышленная химия

## ЛКМ

RUSSIAN COATINGS  
JOURNAL  
№ 12

DECEMBER 2017

Issued since 1960, monthly, double-blind peer-reviewed

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

Editor-in-chief: Andruskaya O.M. om@paint-media.com

## Editorial Board:

**Antipov E. M.**, Professor, Head of Department "Chemical technology of polymeric film-forming systems", D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, antipov@ips.ac.ru**Babkin O. E.**, Dr. tech. sci., Professor, head of Department "Technology of polymers and composites", St.Petersburg State University of Film and Television, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russian Federation, obabkin@rambler.ru**Indeikin E. A.**, Professor of the Department "Chemical technology of organic coatings" Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russian Federation, indeikinea@ystu.ru**Kaverinsky V.S.**, Ph.D. tech. sci., Consultant, Yaroslavl, Russian Federation, dvk1@rambler.ru**Kvasnikov M. Yu.**, Dr. tech.sci., Professor, Chemical technology of composite coatings, D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, kvasnikovm@mail.ru**Kudryavtsev, B. B.**, Ph.D. chem.sci., Consultant, Moscow, Russian Federation, bkudryavcev@mail.ru**Kuleshova, I. D.**, Ph.D. chem.sci., Deputy General Director, LLC "Prime Top Industry", Moscow, Russian Federation, IrinaD\_Kuleshova@mail.ru**Manerov, Vladimir B.**, Ph.D. chem.sci., RCSA (Russian Coating Scientific Association), Yaroslavl, Russian Federation, vmanerov@yarli.ru**Mashlyakovskiy, Leonid N.**, Ph.D. chem.sci., Professor, Head of Department "Chemical technology of organic coatings" St. Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russian Federation, orgpokr@lti-gti.ru**Menshikov V. V.**, D. tech.sci., Deputy Head of the Department "Innovative materials and corrosion protection" D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, a member of the coordinating Council of the Ministry of industry and science of the Russian Federation on priority areas "Chemistry and new technologies", "Fuel and energy". Honorary chemist of the Russian Federation, Moscow, Russian Federation**Semina R.A.**, Ph.D. chem.sci., Deputy General Director for science of LCC "Raduga Sintez", Moscow, Russian Federation, semina@raduga-sintez.ru**Stepin S. N.**, D. chem. sci., Head of Department Kazan National Research Technological University, Department of Chemical Technology of Varnishes and Paint Coatings, Kazan, Russian Federation, stepin@kstu.ru

## 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 беспроblemных 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

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

Babkin O. E.<sup>1</sup>, Babkina L. A.<sup>2</sup>, Il'ina V. V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> St. Petersburg State University of Film and Television, St. Petersburg State University of Film and Television, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russia

<sup>2</sup> «S&H Tecnology» Ltd, St. Petersburg, Russia

The article describes the technology introduced in 2017 at the Russian enterprise for the production of optical cables – ZAO «Optikovolokonnnye Sistemy» (Saransk). The technology enables production of a protective polymer coating on glass fibers by the layer-by-layer application of photopolymer compositions.

A study was carried out to determine the nature of the binder for a two-layer protective coating of optical fiber. As starting formulations, compositions based on aliphatic urethanes and epoxy acrylates were used. As a photoinitiating agent we took a mixture of photoinitiators, ethyl (2,4,6-methylbenzoyl) phenylphosphinate and benzophenone, having a region of maximum absorption of UV radiation at wavelengths 230, 275, 370 nm and  $\lambda = 251, 333$  nm, respectively. Measurements of adhesion and elongation were carried out. Based on the obtained experimental data, it can be concluded that for the primary protective coating it is preferable to use an aliphatic urethane triacrylate with 25% tripropylene glycol diacrylate as binders.

**Key words:** *optical cable coating, hotopolymer, UV-curing.*

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие инфокоммуникаций неразрывно связано с производством оптического кабеля. При кажущейся простоте технологии волоконной оптики, предполагающей вытяжку нити стекловолокна и ее покрытие непрозрачной оболочкой, существует ряд технологических нюансов, определяющих этот процесс как наукоемкое высокотехнологичное производство.

До 2017 г. в России не было своего производства телекоммуникационного оптического волокна, и весь объем продукции для кабельной промышленности поставлялся из-за рубежа. Однако принятая в ответ на вызовы времени политика импортозамещения дала свои результаты, и с этого года в России успешно действует свое производство — ЗАО «Оптиковолокonné Системы» (г. Саранск), выпустившее к началу осени 2017 г. уже миллионный километр оптоволокна. Предприятие входит в республиканский кластер «Волоконная оптика и оптоэлектроника» и пока не имеет конкурентов в России. Учитывая поставленные Правительством РФ задачи по импортозамещению в производственном секторе экономики, сформулированные председателем Правительства Дмитрием Медведевым, у отечественного производства оптического кабеля большие перспективы — в ближайшие годы Россия должна сократить импорт оптического волокна и предоставить возможность отечественному производителю занять должное место на внутреннем рынке.

Перспективность оптических кабелей в современных коммуникационных системах обоснована их информационной емкостью, выражающейся в способности быстрой передачи многократно больших объемов данных, чем у их аналогов, при несравнимо меньших габаритах.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Оптический кабель представляет собой световод из стекловолокна, защищенный непрозрачной оболочкой. Функция оболочки двояка: в первую очередь она

способствует непосредственно передаче сигнала, обеспечивая отражение внутри световода, во вторую — защищает хрупкий световод от механических повреждений. При этом к оболочке предъявляется целый комплекс требований: и высокая адгезия к стекловолокну, и достаточная твердость, и эластичность, обеспечивающая возможность многократных перегибов кабеля при монтаже систем без образования разломов и трещин, и др. Идеальным выбором материала для создания защитных оболочек оптического кабеля являются фотополимерные композиции. Они обладают хорошими физико-механическими и защитными свойствами, что, в принципе обуславливает широкий спектр их применения и для антикоррозионной защиты [1], и для защиты от УФ-излучения [2], и в разных областях промышленного производства (мебельная и автомобильная промышленность, судостроение), а также в медицине, строительстве и т.д. [3]. Наиболее перспективным вариантом технологии покрытия стекловолокна является ультрафиолетовое отверждение (УФ-отверждение, UV-отверждение) жидких фотополимерных композиций (ФПК), позволяющих получать прочные защитные слои толщиной до 150 мкм в режиме реального времени (в зависимости от толщины покрытия и рецептуры материала). Более толстые покрытия (до 300 мкм) можно получать, используя технологию UV-LED-отверждения, использующую источники ионизирующего излучения более узкого спектра [4].

Историческое развитие технологии УФ-отверждаемых покрытий для защиты оптического волокна привело к переходу от изначально применявшихся однослойных покрытий на основе эпоксиакрилатов к двухслойным покрытиям на основе уретанаакрилатов, в рецептуру ФПК которых включают один или несколько уретанаакриловых олигомеров, активный разбавитель, фотоинициаторы и технологические добавки (табл. 1).

Переход к технологии двухслойного покрытия



**Таблица 1.** Рецепт стандартной композиции для покрытий оптического волокна

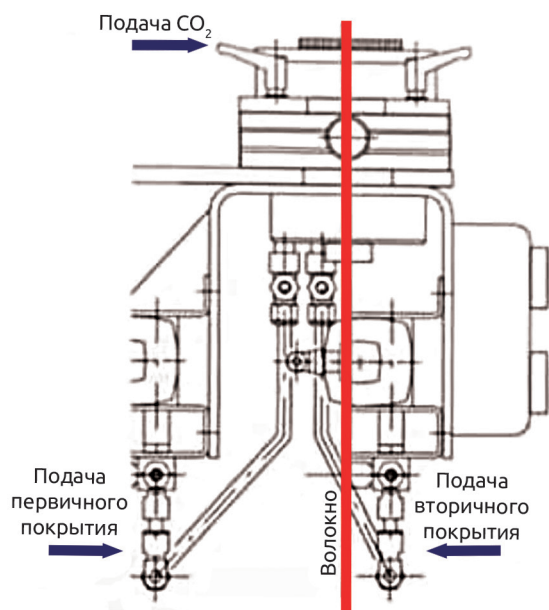
| Компонент                                      | Вклад                                                                        | Концентрация, мас. % |
|------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| Акриловый олигомер                             | Контролирует свойства отвержденной пленки, ее гибкость, химическую стойкость | 30–60                |
| Активный разбавитель                           | Снижает вязкость композиции и влияет на скорость отверждения покрытия        | 20–40                |
| Фотоинициатор                                  | Поглощает ультрафиолетовый свет и инициирует полимеризацию                   | 7–10                 |
| Добавки (промотеры адгезии, растекатели и пр.) | Улучшает адгезию пленки к стеклу, улучшает смачиваемость субстрата           | 2–10                 |

прежде всего определен необходимостью защиты поверхности световода от химических и механических воздействий, а для этого покрытие должно обладать достаточной жесткостью, которая позволит ему выдерживать продавливающие и истирающие нагрузки. При этом покрытие должно одновременно обладать определенной мягкостью для предотвращения сдавливающих нагрузок на волокно, которые могут стать причиной его микроизгибов, т.е. выполнять амортизирующую функцию.

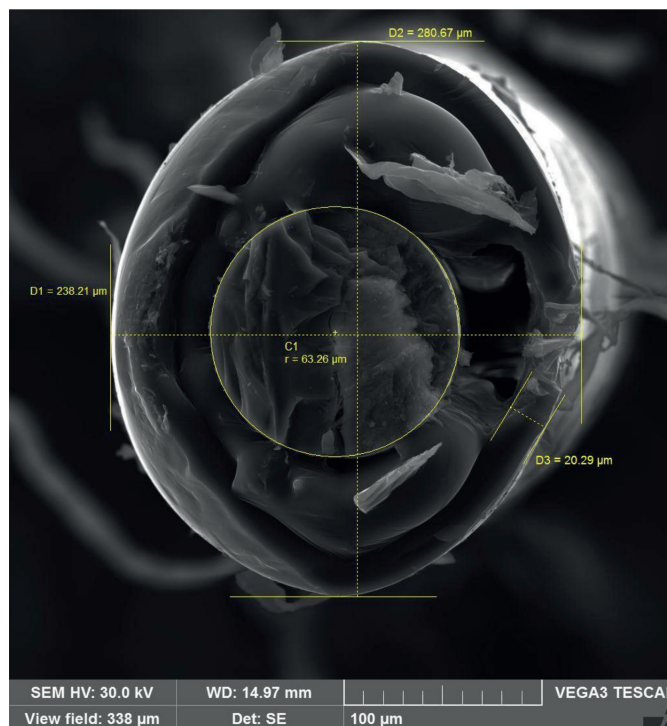
Для создания внутреннего амортизирующего слоя обычно используют уретанакрилатные ФПК, которые позволяют получать эластичные покрытия с хорошей адгезией и стойкостью к истиранию. Для наружного защитного слоя лучше использовать эпоксид- или уретанакрилатные пленкообразователи высокой функциональности.

Особенностью получения двухслойного фотополимерного покрытия на стекловолокне является применение технологии «мокрый по мокрому». На рис. 1 приведен узел нанесения на стекловолокно грунтовочного и покровного слоев со скоростью 1500 м/мин.

Обязательным условием процесса является синхронная работа форсунок, через которые под давлением подаются



**Рис. 1.** Узел нанесения на стекловолокно грунтовочного и покровного слоев



**Рис. 2.** Срез оптического волокна с двухслойным защитным покрытием (на границе I и IV квадрантов видно нарушение сплошности грунтовочного покрытия)

УФ-отверждаемые композиции. Если хотя бы одна из них забивается или неправильно функционирует, покрытие получается локально неравномерным, т.е. не реализуется эффект комплексного двухслойного покрытия. На рис. 2 приведена микрофотография среза оптического волокна с покрытием, на которой виден характерный брак — неполный прокрас грунтовочного слоя (нарушение сплошности покрытия).

Отверждение двухслойного покрытия происходит в среде азота, и любое нарушение технологии, связанное с подсосом кислорода, приводит к ингибированию процесса полимеризации на поверхности и образованию так называемого липкого слоя.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конечные свойства покрытий зависят от типа и концентрации олигомера, используемого в качестве основного пленкообразователя ФПК [5–8]. Было проведено исследование по определению природы пленкообразователя для двухслойного защитного покрытия оптоволокна. В качестве исходных композиций использовали составы на основе алифатических уретан- и эпоксидакрилатов (табл. 2).

Во всех рецептурах в качестве активного разбавителя использовали низковязкий монофункциональный о-фенилфеноксиэтилакрилат, который после отверждения композиции обеспечивает хорошую гибкость и низкую усадку покрытия [5].

В качестве фотоинициирующего агента ФПК в рецептуре использовали смесь фотоинициаторов — этил(2,4,6-метилбензоил)фенилфосфинат и бензофенон, имеющие области максимальной абсорбции УФ-излучения на длинах волн  $\lambda=230, 275, 370$  нм и  $\lambda=251, 333$  нм, соответственно. Также в рецептуры вводили две

Таблица 2. Характеристика используемых в работе олигомеров

| Номер композиции | Химическое соединение                               | Функциональность | Вязкость, мПа × с | T <sub>g</sub> |
|------------------|-----------------------------------------------------|------------------|-------------------|----------------|
| № 1              | Бисфенол-А-эпоксиакрилат с 20%-ным ТПГДА            | 2                | 33 000            | 90             |
| № 2              | Бисфенол-А-эпоксиакрилат с 20%-ным ТМПТА            | 2                | 50 000            | 38             |
| № 3              | Алифатический уретановый триакрилат                 | 3                | 3494              | 51             |
| № 4              | Алифатический уретановый триакрилат в 25%-ном ТПГДА | 3                | 20 000–50 000     |                |

технологические добавки: пеногаситель и промотор адгезии (адгезионную смолу), обеспечивающую более прочное сцепление покрытия с подложкой. На рис. 3 представлены результаты измерения адгезионной прочности покрытий, сформированных из композиций № 1–4 (табл. 2).

По результатам испытаний выявлено, что наибольшей адгезионной прочностью обладают покрытия, сформированные из композиций, в рецептуре которых в качестве пленкообразующего олигомера использован бисфенол-А-эпоксиакрилат с 20%-ным ТМПТА, близкие значения адгезионной прочности показали покрытия с алифатическим уретановым триакрилатом в качестве основного пленкообразователя в рецептуре.

Результаты испытания покрытий на предел прочности и относительное удлинение при растяжении представлены на рис. 4: покрытия на основе эпоксиакрилатов имеют низкие значения предела прочности и относительного удлинения и высокие значения твердости — данные олигомеры не подходят для формирования защитных покрытий оптического волокна.

Основываясь на полученных экспериментальных данных, можно сделать вывод, что для первичного защитного покрытия в качестве пленкообразователя предпочтительнее использовать алифатический уретановый триакрилат с 25%-ным ТПГДА. Рецептура ФПК с таким пленкообразователем позволяет получать относительно мягкое покрытие (твердость ~0,23 отн. ед.) с высоким значением относительного удлинения (~18%), а также с удовлетворительной адгезией (~0,8 МПа), близкой к результатам промышленных образцов (~0,7 МПа).

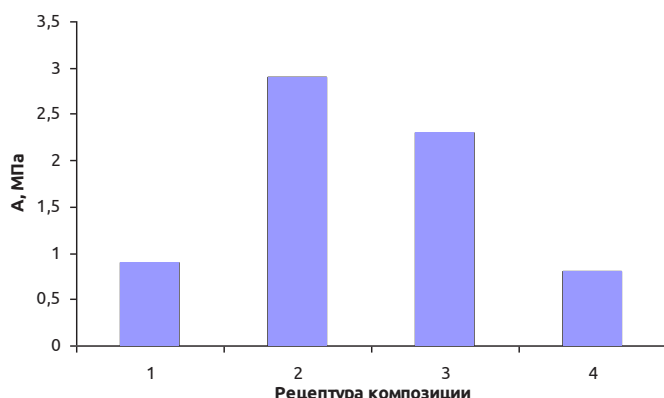


Рис. 3. Адгезионная прочность покрытий (из композиций с олигомерами табл. 2)

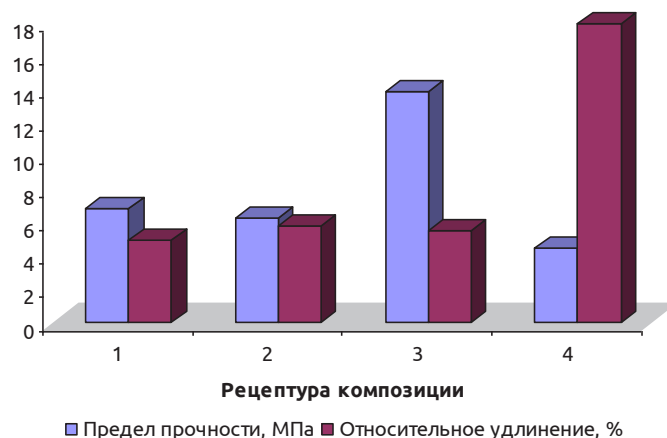


Рис. 4. Предел прочности и относительное удлинение при растяжении покрытий (из композиций с олигомерами табл. 2)

Композиция на основе алифатического уретанового триакрилата позволяет формировать покрытия с достаточно высоким значением предела прочности при растяжении, и это позволяет рекомендовать использование этого олигомера в качестве пленкообразователя ФПК для покровного защитного покрытия стекловолокна. Такие покрытия отличаются достаточной твердостью (~0,49 отн.ед), а также имеют высокие показатели адгезионной прочности (~2,3 МПа).

Для двухслойного защитного покрытия стекловолокна были разработаны составы, включающие олигомер, активный разбавитель, фотоинициаторы и различные добавки; были выпущены опытные партии грунта для оптического волокна S&H Techno UV OF Primer 056 и лак для оптического волокна S&H Techno UV OF Lac 155 (ТУ 2313-010-27445233-2016). Олигомеры выбирали на основании проведенных исследований, описанных выше.

На основании данных о том, что грунтовочный слой должен обладать мягкостью, высокими значениями относительного удлинения, а также иметь адгезию около 0,7 МПа, из рассмотренных олигомеров (табл. 2) был выбран алифатический уретановый триакрилат с 25%-ным ТПГДА. В качестве активного разбавителя использовали монофункциональный полипропиленгликоль моноакрилат, характеризующийся низкой температурой стеклования и позволяющий получить эластичное покрытие с низкой

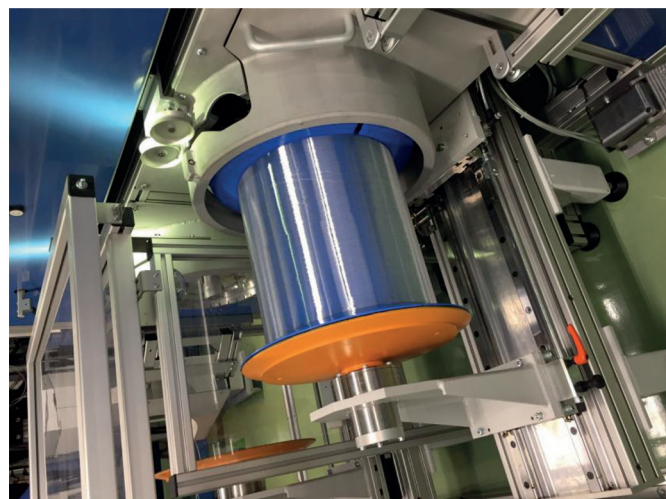


Рис. 5. Оптическое волокно, окрашенное материалами «S&H Technology», г. Санкт-Петербург

**Таблица 3.** Характеристики грунта и лака для оптического волокна в соответствии с ТУ 2313-010-27445233-2016

| Наименование показателя                                                                                                                            | Значение показателя                                                  |                                                                      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
|                                                                                                                                                    | S&H Techno UV OF Primer 056 грунт для оптического волокна            | S&H Techno UV OF Лак 155 лак для оптического волокна                 |
| Внешний вид пленки                                                                                                                                 | образует прозрачное равномерное покрытие, без механических включений | образует прозрачное равномерное покрытие, без механических включений |
| Цвет                                                                                                                                               | Бесцветный                                                           | Бесцветный                                                           |
| Твердость пленки по ТМЛ-2124 метод А, у. е., не менее                                                                                              | 0,1                                                                  | 0,3                                                                  |
| Динамическая вязкость, МПа × с Brookfield RVDV-E, sp. 4/20 rpm при 25 °С                                                                           | 2000–4000                                                            | 4000–6000                                                            |
| Динамическая вязкость, МПа × с Brookfield RVDV-E, sp. 4/20 rpm при 50 °С                                                                           | 600–1000                                                             | 500–800                                                              |
| Относительное удлинение (эластичность), %, не менее                                                                                                | 30,0                                                                 | 3,0                                                                  |
| Предел прочности при растяжении, МПа                                                                                                               | 0,5                                                                  | 20,0                                                                 |
| Время отверждения, с, не более (ртутная лампа высокого давления с интенсивностью излучения мВт/см²: НА = 43–62; НВ = 40–52; НС = 6–9,2; НВ = 33–45 | 20                                                                   | 15                                                                   |
| Плотность, при 20 °С, г/см³                                                                                                                        | 1,1–1,2                                                              | 1,0–1,2                                                              |
| Коэффициент преломления отвержденного покрытия, при 20 °С                                                                                          | 1,515–1,535                                                          | 1,515–1,535                                                          |
| Коэффициент преломления жидкости, при 20 °С                                                                                                        | 1,470–1,490                                                          | 1,470–1,490                                                          |
| Адгезия, МПа, не менее                                                                                                                             | 3,0                                                                  | –                                                                    |

усадкой. В качестве инициаторов реакции полимеризации использовали смесь этил(2,4,6-триметилбензоил)фенилфосфината с бензофеноном.

Для покровного слоя была разработана композиция на основе алифатического уретанового триакрилата, позволяющего получить более жесткое покрытие по сравнению с грунтовочным, характеризующегося высокими значениями предела прочности и адгезии. В качестве активного разбавителя в рецептуре использовали о-фенилфеноксиэтилакрилат, в качестве фотоиницирующего агента — смесь этил(2,4,6-метилбензоил)фенилфосфината с 2-гидрокси-2-метил-1-фенилпропаном.

Результаты испытания разработанных покрытий для защиты оптического волокна в соответствии с ТУ 2313-010-27445233-2016 представлены в табл. 3.

Разработанные материалы (табл. 3) были нанесены на оптическое волокно на промышленной линии ЗАО «Оптиковолокнонные системы», г. Саранск (рис. 5); были проведены следующие испытания:

1. испытание оптического волокна на разрыв по ГОСТ Р МЭК 60793-1-31-2010;
2. определение стойкости к коррозии в напряженном состоянии (динамического параметра усталости) ( $n_d$ ) согласно ГОСТ Р МЭК 60793-1-33-2014;
3. определение усилия снятия защитного акрилатного покрытия согласно ГОСТ Р МЭК 60793-1-32-2010;
4. определение оптических потерь, вызванных макроизгибами согласно ГОСТ Р МЭК 60793-1-47-2014.

Проведенные испытания материалов компании ООО «S&H Technology» (Санкт-Петербург) показали, что они не имеют противопоказаний для применения в производстве. ♦

## REFERENCES:

1. Babkin O. E., Babkina L. A., Il'ina V. V. Kompozicii UF-otverzhdeniya dlya antikorroziionnoj zashchity [UV-curing compositions for anticorrosive protection]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie*. 2014, no 3, pp.70-72 (in Russ.).
2. Babkin O. E., Babkina L. A., Maksimova M. A., Cvetkova E. K., Jastrebov S. G. UF-tehnologiya polucheniya polimernykh pokrytij dlya zashchity ot UF-izlucheniya [UV-technology for the production of polymer coatings to protect

against UV radiation]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie*. 2013, no 7, pp. 28-31 (in Russ.).

3. Grishhenko V.K., Masljuk A.F., Gudzero S.S. *Zhidkie fotopolimerizuyushchiesya kompozicii* [Liquid photopolymerizable compositions]. Kiev, Naukova dumka publ., 1985. 206 p.

4. Babkin O.E., Zhdanova A.V., Ilyina V.V., Mikhailov V.N. UF-otverzhdaemyj polimernyj material dlya sozdaniya replik difrakcionnykh opticheskikh ehlementov [UV-curable polymer material for making replicas of diffractive optical elements]. *Mir tekhniki kino*, 2014, no 33, pp. 32–36 (in Russ.)

5. Babkin O.E., Zhdanova A.V. The Effect of Oligomers and Monomers on the Properties of UV-Curable Adhesive for Cold Embossing of Foil. *Polymer Science, Series D*, 2016, vol. 9, no 3, pp.260-266.

6. Melidina A. A., Babkin O. E., Sirotinina M. V. UF-otverzhdaemye pokrytiya dlya optovokonnnykh kabelej [UV-cured coatings for fiber optic cables]. *Naukoemkie tehnologii funkcional'nykh materialov: materialy II Mezhdunar. Nauch.-tehn. konf. s uchastiem molodykh uchenykh, 14-16 oktyabrja 2015 g.* [Science-intensive technologies of functional materials: materials II international. science.- tech. Conf. with the participation of young scientists. 140C16 October 2015]. St. petersburg, SPbGKIIT publ., 2015 pp. 91-97 (in Russ.).

7. Zhdanova A. V., Babkin O.E. Razrabotka kompozicij ul'trafioletovogo otverzhdeniya [Development of ultraviolet curing compositions]. *Izvestija Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tehnologicheskogo instituta (tehničeskogo universiteta)*. 2017, no 38 (64), pp.13-18 (in Russ.).

8. Babkin O.E., Il'ina V.V., Babkina L.A., Sirotinina M.V. UV-Cured Coatings for Functional Protection. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016, vol.89, no 1, pp. 114-119.



# CADMIUM-POLYMER COATINGS OBTAINED BY METHOD OF CATHODIC ELECTRODEPOSITION

Lwin Ko Ko, D. A. Pelyasova, Ph.D. M. Yu. Kvasnikov

D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

New metallo-polymeric coatings with cadmium are in demand as cadmium is often used in galvanic technology of obtaining corrosion-resistant coatings applied in maritime conditions. In this study we take a look at cadmium-polymer coatings applied by electrodeposition. As binder we took epoxyamine adduct, modified by blocked isocyanate. Structurally, the binder is a polybase that is transformed in soluble form with the help of acetic acid. Cadmium acetate was the source of cadmium ions. The coatings were applied on test panels by electrodeposition at 30-35 °C and pH 5-5,5. The test panels then were subjected to standard tests for adhesion strength, quick deformation resistance, toughness and corrosion resistance. The performance was compared to those of coatings, obtained from pure polyelectrolyte in the same conditions. Due to the restrictions of optimal electroconductivity of electrolyte, the level of cadmium acetate addition should not exceed 45 ml. The coating film thickness gradually grows with the larger quantity of cadmium acetate, the received thickness of film is 22-25  $\mu$ , which is significantly thinner than polymer coating thickness. This can be attributed to structuring due to cadmium as enhancing filler. As the result of the study we found that cadmium-polymer coatings are more resistant to impact and have better barrier characteristics than pure polymer coatings. Estimated the catalytic influence of cadmium on thermocuring process and reinforcing the structural network of coatings. As the result they have a thicker network and higher glass transition point.

**Keywords:** *electrodeposition, cadmium, metallo-polymer, cadmium-polymer, corrosion resistance*

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 дм<sup>2</sup>, 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-400E» 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

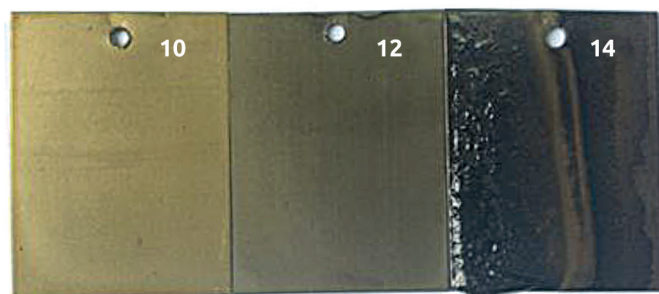


Рис. 1. Качество покрытий с увеличением концентрации ацетата кадмия при оптимальном напряжении

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.

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

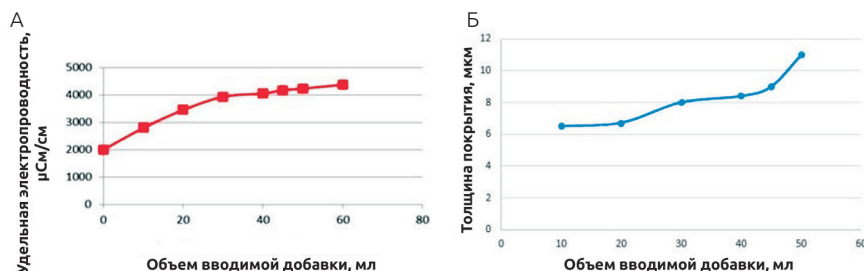


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности (А) и толщины покрытия (Б) от объема вводимой модифицирующей добавки

объема добавки 45 мл, при этом получаемая толщина, составляющая 22–25 мкм, существенно меньше толщины полимерного Пк. Это может указывать на увеличение электросопротивления электродных осадков из-за увеличения их структурно-механических свойств (вязкости) вследствие структурирования под

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                                     |



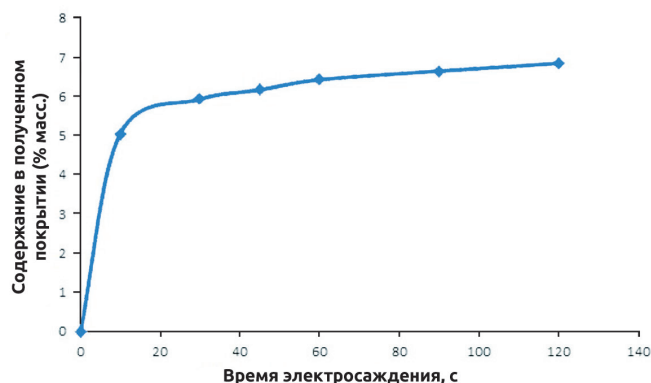


Рис. 3. Зависимость содержания кадмия в покрытии от времени осаждения

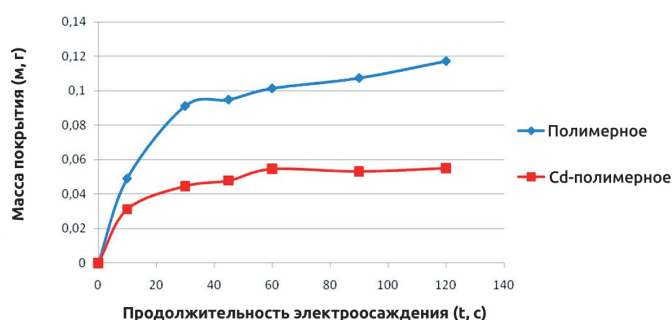


Рис. 4. Зависимость массы покрытия от продолжительности электроосаждения из композиции оптимального состава при оптимальном напряжении

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.

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.

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

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

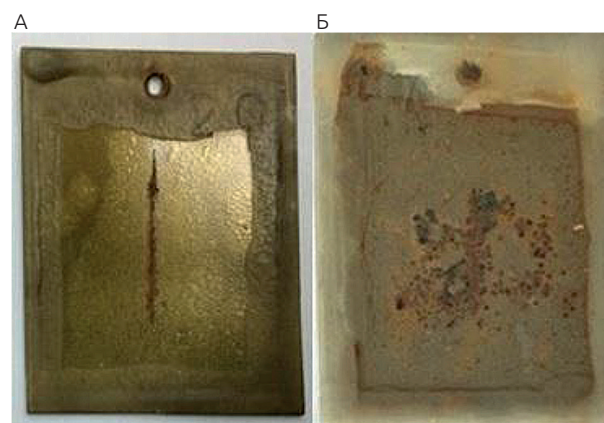


Рис. 6. Внешний вид кадмий-полимерного (А) и полимерного (Б) покрытия после выдержки в 3%-ном растворе NaCl в течение 312 ч

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 °С, т.е. на 29 °С раньше, чем у полимерного Пк, — это может быть связано с 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

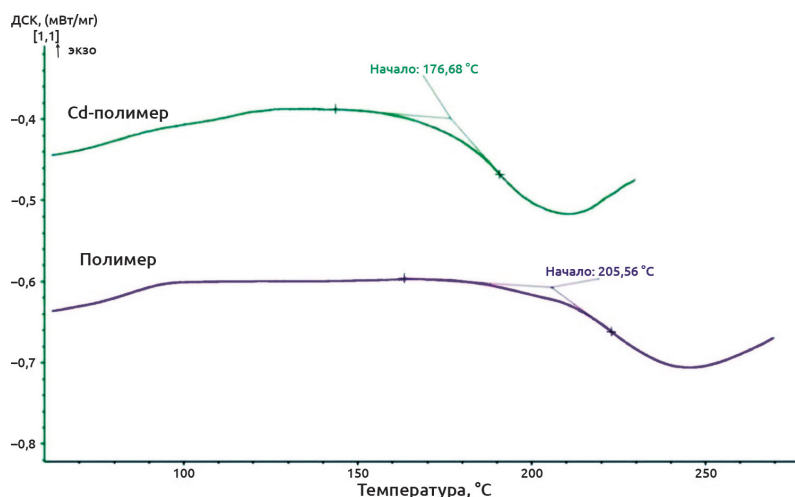


Рис. 7. Результаты исследований ДСК для полимерного и кадмий-полимерного покрытий

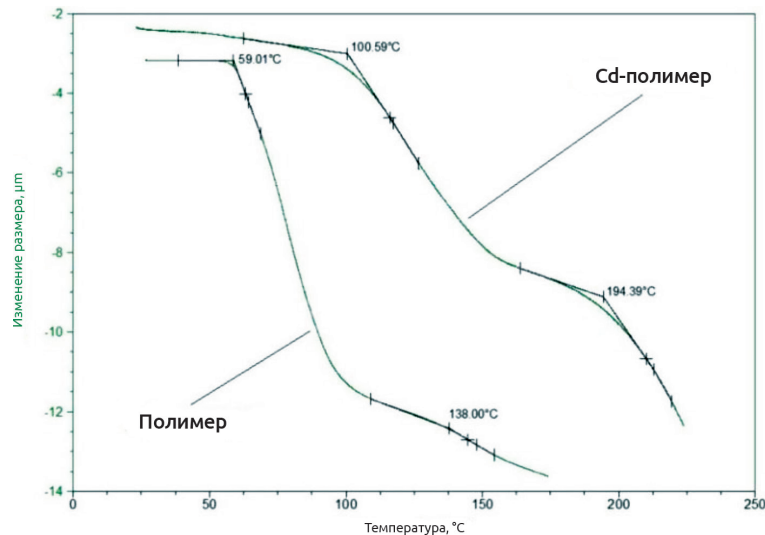


Рис. 8. Термомеханические кривые полимерного и кадмий-полимерного покрытия

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 ( $M_c$ ) из данных по равновесному набуханию.

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

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

где  $\rho_{n.n.}$  — плотность полимерного Пк, г/см<sup>3</sup>;  
 $V_1$  — молекулярный объем растворителя, см<sup>3</sup>/моль;  
 $V_2$  — объемная доля полимера в набухом образце, см<sup>3</sup>/моль;  
 $F$  — функция узла сшивки ( $F=3$ , так как при

термоотверждении Пк образуется трехмерная сетка);

$\psi$  — 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, см<sup>2</sup>;

$d$  — 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;

$\rho_p$  — плотность растворителя, г/см<sup>3</sup>.

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

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

где  $m$  — навеска полимера, г;

$\rho_{n.n.}$  — плотность полимерного Пк, г/см<sup>3</sup>;

$\Delta m$  — количество поглощенного растворителя или его паров, г;

$\rho_p$  — плотность растворителя, г/см<sup>3</sup>.

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 аминосодержащего 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.

1.

## REFERENCES:

1. Yakovlev A. D. *Himiya i tekhnologiya lakokrasochnykh pokrytij: uchebnoe posobie dlya vuzov* [Chemistry and technology of coatings: textbook for universities]. Leningrad, Khimia publ., 1981, 352 p.
2. Krylova I. A., Kvasnikov M. Y. *Okraska metodom ehlektroosazhdeniya na rubezhe vekov* [Coating by electrodeposition on the turn of the century]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2001, no. 4 pp.24-26 (in Russ.).
3. Krylova I. A., Kvasnikov M. Y. *Sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya metoda okraski ehlektroosazhdeniem vodorazbavlyayemykh LKM* [Current state and prospects development of the method of coloring a water-borne electrodeposition coatings]. *Promyshlennaya okraska*, 2008, no. 4, pp.120-143 (in Russ.).
4. Pomogailo A. D., Sevostyanov V. S. *Metallosoderzhashchie monomery, polimery i ih smesi* [Metal containing monomers, polymers and their mixtures]. Moscow, Khimia publ., 1988, 384 p.
5. Deinega Y. F., Ulberg Z. R. *Elektroforeticheskie kompozicionnye pokrytiya* [Electrophoretic composite coatings]. Moscow, Khimia publ., 1989.
6. Kvasnikov M. Y., Korolev Y. M., Kiselev M. R., Antipov E. M., et al. *Metallopolimernye pokrytiya, poluchaemye sovmestnym ehlektroosazhdeniem na katode oligomernykh soedinenij i nikelya* [Metal-polymer coatings obtained by method electrodeposition at the cathode of oligomeric compounds and nickel]. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverhnosti*. 2015 vol. 23, no 1, pp. 39-46 (in Russ.).
7. Pavlov A.V., Kvasnikov M. Y., Utkin, I. F., Lukashin K. V. *Cink-polimernye pokrytiya, poluchaemye odnovremennym ehlektroosazhdeniem na katode aminosoderzhashchego poliehktrrolita i ehlektricheskim vosstanovleniem cinka* [Zinc-polymer coatings obtained by electrodeposition at the cathode of amine polyelectrolyte and the electric reduction of zinc]. *Himicheskaya promyshlennost' segodnya*. 2015, no 2, pp.18-23 (in Russ.).
8. Silaeva A. A., Kvasnikov M. Y., Varankin A. V., Antipov E. M., Kiselev M. R. *Lakokrasochnye teploprovodnye med'-polimernye pokrytiya, poluchaemye ehlektroosazhdeniem* [Paint heat conducting copper-polymer coatings obtained by electrodeposition]. *Zhurnal prikladnoj himii*, 2015, vol 88, no 12, pp.1699-1702 (in Russ.).
9. Kvasnikov M.Y., O.A. Romanova, K.N. Smirnov, I.F. Utkina, M.R. Kiselev, Y.M. Korolev, I.A. Krylova, E.M. Antipov, A.A. Silaeva. *Poluchenie metallopolimernykh pokrytij sochetaniem katodnogo ehlektroosazhdeniya i gal'vanicheskogo nanesheniya metallov* [Obtainment of a Metal- Polymer Coatings via the Simultaneous Combination on the Cathode of Oligomeric Electrolytes and Electrodeposition of Metals]. *Nauka o polimerah*, Ser. A, 2015, vol. 57, no. 4, pp. 473–479 (in Russ.).
10. Ilyin V. A. *Cinkovanie i kadmirovanie* [Galvanizing and cadmium plating]. Leningrad, MASHGIZ publ., 1961, 52 p.
11. Rentgenospektral'nyj mikroanaliz s ispol'zovaniem ehnergodispersionnogo spektrometra: Metodicheskie ukazaniya k laboratornym rabotam po diagnostike materialov [X-ray spectral microanalysis using the energy dispersive spectrometer]. *Methodical instructions to laboratory works on diagnostic materials*. Research center "Material Science and diagnostics in advanced technologies" at FTI after A. F. Ioffe Saint-Petersburg, 2010.
12. Khokhlov A. C. *Osnovy differencial'noj skaniruyushchej kalorimetrii* [Basics of differential scanning calorimetry]. Moscow, Moscow State University publ., 2010, 17 p.
13. Olehova Y. V., Gorbunova, I. Y. *Termicheskie metody issledovaniya. Termomekhanicheskie metody analiza polimerov: Uchebnoe posobie* [Thermal methods of research. Thermomechanical methods of analysis of polymers: textbook]. Moscow, D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia publ., 2016, 94 p.
14. Karyakina M. I. *Ispytaniya lakokrasochnykh materialov i pokrytij* [Testing of paint materials and coatings]. Moscow, Khimia publ., 1988, 272 p.
15. Kvasnikov M. Y., Pavlov A. V., Silaeva A. A., Varankin A. V., Antipov E. M., Kiselev M. R., Krylov I. A., Korolev Y. M. *Svoystva metallopolimernykh pokrytij, poluchaemykh sovmestnym ehlektroosazhdeniem na katode poliehktrrolita i metallov* [Properties of metal-polymer coating obtained by joint electrodeposition at the cathode polyelectrolyte and metal]. *Fizikohimiya poverhnosti i zashchita materialov*, 2016, vol. 52, no 6, pp. 640-649 (in Russ.).