

ПОЛУЧЕНИЕ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

М.Ю. Квасников, д.т.н., Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Метод нанесения защитных полимерных покрытий путем электроосаждения был разработан в 60-х годах 20 века. Он создавался как альтернативный гальваническим способам нанесения неорганических покрытий, но уже давно вышел за эти узкие рамки.

ПРИМЕНЕНИЕ И СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Повсеместному внедрению этого метода способствуют такие важные моменты, как низкий расход ЛКМ, гарантированная воспроизводимость качества покрытий, экологическая, взрыво- и пожаробезопасность благодаря использованию водорастворяемых материалов, которые характеризуются практически нулевым уровнем содержания летучих органических веществ (VOC), опасных загрязнителей воздуха (HAP) и отвечают требованиям экологической безопасности практически любой страны мира. Этот процесс нанесения покрытий может быть полностью автоматизирован и позволяет создать замкнутый безотходный техпроцесс, что наиболее полно отвечает требованиям к современному окрасочному производству.

Антикоррозионная защита покрытий, получаемых методом электроосаждения полимерных электролитов, из-за специфики физико-химических процессов, протекающих при их формировании, является самой высокой на единицу толщины. Так, 20-ти микронное покрытие, полученное на основе современных лакокрасочных материалов, обладает солейстойкостью до 2000 часов в камере соляного тумана по фосфатированной поверхности. Поэтому этот метод нашел применение, прежде всего, для получения коррозионностойкого покрытия. Одно из главных достоинств этого метода состоит в возможности получения на изделиях любой сложной конфигурации равномерного по толщине покрытия автоматическим путем. Сегодня кузова всех выпускаемых в мире легковых автомобилей грунтуются этим методом. Его исполь-

зуют также для окраски кузовов грузовых автомобилей, и автобусов для получения однослойных покрытий на запчастях и дисках колес и т.п.

Нанесение покрытия осуществляется при погружении изделия в ванну электроосаждения, которая оснащена системами перемешивания, фильтрации и термостатирования раствора ЛКМ, системой электролиза и источником постоянного тока. Изделие является анодом или катодом, а противоположным электродом является или сама металлическая ванна, в случае анодного процесса, или специальные пластины/стержни, помещенные в мембранную оболочку, для катодного процесса.

Процесс образования покрытий заключается в том, что под действием электрического тока водорастворимый пленкообразователь теряет свою растворимость, осаждаясь на изделии. Потеря растворимости связана с изменением pH среды. Основная электрохимическая реакция, протекающая при электроосаждении, это электролиз воды. В результате приэлектродный слой около анода подкисляется ($\text{pH} \rightarrow 0$), а прикатодное пространство становится щелочным ($\text{pH} \rightarrow 14$).

Для анодного электроосаждения используются лакокрасочные материалы, пленкообразователь которых переведен в анионную форму введением в молекулу карбоксильных групп (RCOOH), (где R – пленкообразующая часть олигомера). После нейтрализации карбоксильных групп органическими аминами они становятся водорастворимыми полиэлектролитами ($\text{RCOO}^- \text{NR}_4^+$, где NR_4^+ – аминный катион). Кислотная их форма не растворяется в воде. Поэтому

в прианодном кислом пространстве они становятся неводорастворимыми и осаждаются на окрашиваемом изделии – аноде в виде поликислоты.

В случае катодного электроосаждения в состав пленкообразователя входят аминогруппы. При взаимодействии с кислотами они также приобретают свойства полиэлектролитов и растворяются в воде. В результате образуются соединения типа RX^+Z^- , где RX^+ – поликатион (пленкообразующая часть олигомера), а Z^- – анион соответствующей кислоты (чаще всего это муравьиная или уксусная кислота). В щелочном прикатодном пространстве они теряют водорастворимость и осаждаются на катоде-изделии в виде R_3N .

Пигменты и наполнители за счет адсорбционного взаимодействия со связующим приобретают соответствующий заряд и осаждаются на электроде – изделии по электрофоретическому механизму. Поэтому метод электроосаждения часто называют также электрофорезом (като- или ано-).

Электроосажденный слой практически обезвожен из-за сопутствующих процессов электроосмоса или синерезиса.

Участки изделия, находящиеся в зоне максимальной плотности тока, окрашиваются в первую очередь; затем, по мере возрастания изолирующего действия осажденного слоя, происходит перераспределение силовых линий электрического поля и смещение области осаждения по поверхности окрашиваемого электрода. Процесс протекает до тех пор, пока не образуется равномерное по толщине покрытие на изделии любой сложной конфигурации по всей поверхности. Способность лакокрасочного материала образовывать равномерные по толщине покрытия на изделиях сложной конфигурации называется рассеивающей или проникающей способностью.

Время формирования электроосаждаемого покрытия составляет всего 2–3 минуты.

Развитие этого метода окраски вначале пошло по пути анодного электроосаждения. Это было связано с тем, что синтетически проще ввести в молекулу пленкообразователя карбоксильные группы.

Поэтому стоимость производства лакокрасочного материала для анодного электроосаждения меньше. Анодный процесс протекает в щелочной среде, поэтому окрасочное оборудование не требует применения специальных антикоррозионных материалов. Окрасочное оборудование для катодного электроосаждения из-за кислой среды требует антикоррозионной защиты, применения нержавеющей стали, что приводит к удорожанию оборудования на 30–40%, по сравнению с анодным электроосаждением.

ДОСТОИНСТВА И НЕДОСТАТКИ

Тем не менее, за последние 20 лет наблюдается широкий переход к катодному электроосаждению взамен анодного, особенно в автомобильной промышленности. Это связано со значительным улучшением защитных свойств образующихся покрытий, а также, главным образом, с тем, что карбоксилсодержащие пленкообразователи, используемые для анодного электроосаждения, из-за щелочного гидролиза и окислительных процессов с течением времени теряют кроющую способность. Эти процессы протекают во времени, специфичном для каждого лакокрасочного материала. В процессе работы ванны именно за это время надо обновить ее состав за счет корректировки по сухому остатку. Это условие характеризуется термином «оборачиваемость» (turn-over) – время, в течение которого лакокрасочный материал, уносимый с окрашиваемыми изделиями, должен быть постепенно заменен свежим в процессе корректировки ванны. Поэтому анодное электроосаждение применимо лишь в случае массового крупносерийного производства. Ориентировочно при проектировании оборудования для анодного электроосаждения исходят из требований: из 1 м³ объема ванны должно окрашиваться в день около 100 м² поверхности. Если объем ванны больше, лакокрасочный материал может необратимо (постепенно) испортиться. Это несвойственно катодному процессу.

К недостаткам метода следует отнести необходимость в больших производственных площадях, более высокие по сравнению с другими методами окраски начальные ка-

питательные затраты на оборудование, необходимость большего расхода технической и обессоленной воды.

Однако хорошие защитные свойства покрытий, обеспечивающие их долговечность, экономия лакокрасочного материала, возможность автоматическим путем окрашивать скрытые сечения изделий, а также решение экологических проблем превалируют над указанными недостатками. [1]

ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ЛКМ для электроосаждения представляют собой суспензию пигментов в растворе водоразбавляемых пленкообразователи различного типа: алкидных, эпоксидных, эпокси-полиэфирных, акриловых и т.д. Пленкообразующие вещества для электроосаждения специально синтезируются, и не допускается их применение для нанесения другими методами окраски.

Водоразбавляемые лакокрасочные материалы, предназначенные для окраски электроосаждением, изготавливаются и хранятся в концентрированной форме. Они выпускаются в виде ненейтрализованных или частично нейтрализованных водорастворимых паст или полностью нейтрализованных концентратов. Из-за плохого смачивания пигментов аминоксодержащими олигомерами, лакокрасочные материалы для катодного электроосаждения поставляются в виде двухупаковочной системы: водная эмульсия связующего (сухой остаток 30–50 %) и пигментная паста (сухой остаток ~ 50–65 %). Смешение их производится у потребителя перед заполнением ванны. Неудобство такой поставки состоит в том, что водная эмульсия связующего неморозоустойчива.

При использовании анодных лакокрасочных материалов в полностью нейтрализованной форме, а также при катодном электроосаждении, необходимо применение электродиализа или ультрафильтрации для выведения освобождающихся в процессе электроосаждения кислот и оснований и для поддержания pH связующего в оптимальном диапазоне.

Нейтрализаторы (кислоты или амины) влияют на стабильность системы, параметры электроосаждения, рассеивающую способность и толщину пленки. Техничес-

кими условиями на ЛКМ устанавливается тип нейтрализатора, количество и метод его введения в лакокрасочную систему. [2]

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Технологическая схема окраски электроосаждением включает следующие стадии:

- подготовка поверхности изделий;
- окраска электроосаждением;
- промывка изделий после окраски;
- термоотверждение покрытий.

ТРЕБОВАНИЯ К ПОДГОТОВКЕ ПОВЕРХНОСТИ

Подложка должна:

- обладать равномерной электрической проводимостью, то есть не содержать токопроводящих веществ (оксидных слоев, смазок, маркировок, ржавчины и т.п.);
- не содержать на поверхности водорастворимых солей – электролитов, способных загрязнить ЛКМ в ванне электроосаждения.

Обычная схема подготовки поверхности включает следующие стадии:

- обезжиривание;
- промывка технической водой;
- фосфатирование;
- промывка технической водой;
- промывка обессоленной водой;
- обдувка.

Фосфатный слой существенно улучшает защитные свойства электроосажденных покрытий. Он может быть аморфным или кристаллическим. Однако для электроосаждения он должен удовлетворять определенным требованиям как по размерам кристаллов и массе слоя, так и по химстойкости: он должен быть щелоче- и кислотоустойчивым.

Вопрос о необходимости сушки изделий перед электроосаждением является до сих пор дискуссионным. Желательно не допускать разбавления раствора в ванне электроосаждения за счет заноса воды с поверхности невысушенных изделий. Поэтому обычно используется обдувка изделий горячим воздухом.

Следует обращать особое внимание на качество последней промывки обессоленной водой, так как электролиты, заносимые с изделием в ванну электроосаждения, могут вызвать образование «кратеров» в покры-

тии. Следует проводить контроль чистоты капель воды, стекающей с изделий, и заменять промывную воду при достижении значения электропроводности 30 мкСм/см.

НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ

Предварительно ванна, трубопроводы, емкости для слива и приготовления лакокрасочного материала очищаются от грязи, пыли, обезжириваются и промываются водой, пока электропроводность смываемой воды не станет ниже 30 мкСм/см.

Подготовленная установка заполняется приготовленным лакокрасочным материалом. Полностью нейтрализованные однокомпонентные лакокрасочные материалы могут разбавляться обессоленной водой (с электропроводностью не выше 20 мкСм/см) непосредственно в ванне. Нейтрализованные и двухкомпонентные лакокрасочные материалы приготавливаются в специальных смесителях, оборудованных мешалками, насосами, соединенными с ванной. В смеситель подается обессоленная вода или лакокрасочный материал из ванны, расчетное количество нейтрализатора и концентрат лакокрасочного материала из тары. Перемешивание осуществляется до тех пор, пока в пробе раствора на стеклянной пластинке будут отсутствовать нерастворившихся комочки краски.

После заполнения ванны лакокрасочным материалом можно производить процесс окраски. Изделия после подготовки поверхности погружаются в ванну с лакокрасочным материалом. Производится автоматическое подключение изделий через токоведущую шину к источнику постоянного тока на время, установленное технологическим процессом. Погруженные изделия находятся или движутся в ванне под током, сила и напряжение которого регулируются специальным программирующим устройством в соответствии с условиями процесса. Затем конвейер поднимается, окрашенное изделие извлекается из ванны и далее следует на промывку от избытка лакокрасочного материала, не вошедшего в процесс и прилипшего к электроосажденной пленке за счет окунания.

Для обеспечения стабильности состава в ванне рабочий раствор перемешивается. Циркуляция производится насосами. Скорость циркуляции лежит в пределах

0,2–0,7 м/с. Весь раствор лакокрасочного материала пропускается через систему фильтров для очистки от скогулировавшихся частиц. Для удаления избытка теплоты, выделяемой при электроосаждении и для термостатирования, рабочий раствор циркулирует через теплообменник, так как процесс электроосаждения сопровождается значительным выделением тепла в количестве 400–800 кДж/м² окрашиваемой поверхности. На установках малой и средней производительности используются кожухотрубные теплообменники, в межтрубном пространстве которых циркулирует вода с температурой 5–8 °С. Для термостатирования рабочего раствора краски на установках большой производительности используются холодильные машины.

Успешное проведение процесса и получение покрытия хорошего качества обеспечивается поддержанием технологических параметров, а именно: концентрации лакокрасочного материала, pH (степени нейтрализации), электрической проводимости, температуры, напряжения, плотности тока, продолжительности процесса. Кроме этих показателей, контролируется также рассеивающая способность материала, толщина покрытия после сушки, а также соотношение пигмент/связующее, остаточное содержание органических растворителей.

Покрытия с оптимальными свойствами формируются в определенном для каждого ЛКМ интервале перечисленных параметров. Параметры электроосаждения связаны между собой. Чем выше концентрация лакокрасочного материала в ванне (с.о.), тем должна быть выше степень нейтрализации и ниже электрические параметры, или продолжительность процесса. Повышение температуры аналогично снижению концентрации ЛКМ. Повышение степени нейтрализации ЛКМ требует увеличения электрических параметров или продолжительности процесса окраски.

Корректировку рабочего раствора ванны следует проводить через 1 % выработки по сухому остатку. В случае двухкомпонентных катодорезных материалов требуемые количества пасты и эмульсии рассчитываются по данным определения сухого остатка лакокрасочного материала в ванне и соотношения пигмент/связующее.

Отличительной чертой окраски электроосаждением является высвобождение органической кислоты или амина в процессе окраски. Это ведет к изменению степени нейтрализации связующего (рН рабочего раствора). Применение электродиализа обеспечивает поддержание рН ЛКМ в ванне в нужном диапазоне. Электродиализ – это способ удаления низкомолекулярных ионов из коллоидных растворов и растворов высокомолекулярных соединений под воздействием разности потенциалов с помощью полупроницаемой ионообменной мембраны. Для анодного электроосаждения используются катионообменные мембраны, для катодного – анионообменные. Мембраны помещаются в специальные ячейки – карманы. Современные электродиализные ячейки представляют собой трубчатые конструкции, размещаемые вдоль борта или стенок ванны. В электродиализной ячейке с определенной скоростью циркулирует обессоленная вода, удаляющая выделяющиеся ионы H^+ или OH^- . Скорость циркуляции анолита или католита в кармане поддерживается настройкой электропроводности. Обычно падение напряжения на мембране составляет 15–20 % от оптимального, подаваемого при окраске. Срок работоспособности ионообменных мембран – 2–3 года.

Избыток ЛКМ, не вошедшего в процесс и прилипшего к электроосажденному слою за счет сопутствующего окунания, смывается последующей промывкой окрашенных изделий. Использование ультрафильтрации позволяет осуществлять промывку непосредственно над ванной. Ультрафильтрация – процесс молекулярного разделения растворов и коллоидных систем на составные части при прохождении их под давлением через полупроницаемые мембраны с соответствующей пористостью. Разделение основано на различии в размерах частиц и молекулярной массе. Движущей силой при переносе вещества через мембрану является перепад давления по обе стороны мембраны. Ультрафильтрация позволяет отделять пленкообразователи и пигменты (ретант) от низкомолекулярных нейтрализаторов, органических растворителей, воды, примесей ионного и неионного характера (ультрафильтрат). Избыток нейтрализато-

ров и загрязнений может быть выведен из ванны путем периодического сброса ультрафильтрата.

Обычно ультрафильтрат направляют на промывку изделий после окраски над ванной. Технологическая схема поддерживает необходимый баланс компонентов в ванне. При сбросе ультрафильтрата теряются органические растворители, нейтрализаторы, низкомолекулярная фракция связующего, оказывающие положительное влияние на процесс электроосаждения. В случае сброса ультрафильтрата требуется соответствующая компенсация их в составе рабочего раствора ванны. При промывке изделий ультрафильтратом над ванной они возвращаются в рабочий раствор вместе со смывым избытком лакокрасочного материала. Ультрафильтрация, таким образом, обеспечивает практически полное (до 98 %) использование ЛКМ. При длительной работе установки ультрафильтрации на поверхности ультрафильтрационных мембран постепенно накапливается осадок, что снижает пропускную способность мембран. При снижении ее на 20–30 % производится промывка ультрафильтров специальными составами. Срок эксплуатации ультрафильтрационных мембран 3–5 лет, после чего они требуют замены. [1]

ОБРАБОТКА ИЗДЕЛИЙ ПОСЛЕ ОКРАШИВАНИЯ

После промывки окрашенных изделий в обязательном порядке предусматривается обдув изделий теплым воздухом при 50–110 °С в течение 3–10 минут. Воздух для обдува должен быть очищен от пыли и других загрязнений. После обдува теплым воздухом на поверхности лакокрасочной пленки почти не содержится влаги. Для получения сшитого полимера (для осуществления процессов полконденсации пленкообразующего) необходимо произвести термообработку покрытия. Термоотверждение осуществляется обычно при температурах от 140° С для анодного и 170° С для катодного электроосаждения.

НОВЫЕ РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

Метод электроосаждения не стоит на месте, его прогрессу способствуют постоянное совершенствование оборудования и

Таблица 1. Защитные и антикоррозионные свойства покрытий

Свойства покрытия	Никель-полимерное	Медь-полимерное	Цинк-полимерное	Кадмий-полимерное	Полимерное покрытие
Солестойкость, часы, ГОСТ 9.905-2007 (ISO 9227)	Более 1500	720	700	1800	700
Водостойкость, часы, ГОСТ 9.083-78 (ISO 12944)	1850	1700	Более 8000	2000	1000

разработка новых функциональных лакокрасочных материалов, которые обладают характеристиками, удовлетворяющими запросы предприятий в разных отраслях промышленности.

Перспективным направлением для получения материалов для электроосаждения с улучшенными свойствами является полимерно-олигомерная модификация серийно выпускаемых продуктов с созданием композиций, которые обладают новым набором свойств. Так, были созданы композиции водоразбавляемых ЛКМ на основе карбоксилсодержащих олигомерных алкидных и эпоксиалкидных пленкообразователей для анодного электроосаждения и высокодисперсных термопластов: полистирола, полиэтилена, фторопласта, полиамида, пентапласта, а также для катодного электроосаждения на основе эпоксиаминного аддукта, модифицированного эфирами малоновой кислоты, и водной дисперсии политетрафторэтилена 4ДВ, порошковым полифениленсульфидом и латексом фторкаучука СКФ- 264В [3].

Полученные при этом покрытия обладали новыми специфическими свойствами – гидрофобностью, большей износостойкостью, лучшей антикоррозионной защитой и увеличенной рассеивающей способностью, позволяющей получать равномерные по толщине покрытия при окраске изделий сложной конфигурации. Особенностью формирования таких покрытий является то, что при электроосаждении формируются градиентные по составу покрытия, в которых нижним слоем, отвечающим за адгезию, является олигомерный компонент, а верхние слои обогащены полимерным компонентом, придающим покрытию нужные свойства.

Самые последние разработки в области новых ЛКМ для электроосаждения связаны с получением металлополимерных покрытий совмещением электроосаждения по-

лимерных электролитов с одновременным гальваническим процессом электроосаждения металлов. При этом в прикатодном слое при этом создаются условия для образования наноразмерных золь металлов, что обеспечивает получение наноструктурированных металлополимерных покрытий *in situ* с матрицей на основе полимера с новыми свойствами. Таким образом, совместным электроосаждением на катоде пленкообразователей – полиэлектролитов и металлов: никеля, цинка, меди и кадмия получены новые металлополимерные покрытия, металлическая часть которых носит наноразмерный характер. Это обеспечивает им комплекс полезных свойств. В Таблице 1 указаны защитные свойства металлополимерных покрытий в сравнении с полимерным покрытием из ЛКМ для катодного электроосаждения марки Powercrown 6000 фирмы PPG.

Удивительными свойствами покрытий заинтересовались промышленные предприятия. На основе рассмотренных металлополимерных пленкообразователей созданы наполненные лакокрасочные системы для целевого использования:

■ никель-полимерные – для получения износостойких антикоррозионных покрытий в военно-промышленном комплексе;

■ медь-полимерные с повышенной теплопроводностью для окраски бытовых и промышленных конвекторов и радиаторов;

■ цинк-полимерные – взамен холодного цинкования и как грунтовочное покрытие для самовосстанавливающиеся полимерных лаковых покрытий. [4]

Следует заметить, что работы, посвященные новому способу получения *in situ* наноструктурированных металлополимерных покрытий, дают перспективы дальнейшего исследования электрохимикам, материаловедом и специалистам в области полимерной химии. ■■■

 ЛИТЕРАТУРА:

1. Квасников М.Ю., Крылова И. А. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2001. № 4. С. 10–15
2. Квасников М.Ю., Точилкина В.С., Рудковская Л.А., Крылова И.А., Павлихин С. Е. Современное состояние и перспективы развития метода окраски электроосаждением водоразбавляемых ЛКМ // Промышленная окраска. 2008. №4. С. 6–11.
3. Квасников М.Ю., Цейтлин Г.М. Фторсодержащие лакокрасочные композиции и покрытия на их основе // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. № 3. С. 506–510.
4. М.Ю. Квасников, М.Р. Киселев, А.В. Камедчиков, Е.О. Точилкина. Лакокрасочные износостойчивые композиционные покрытия с повышенной химической стойкостью, получаемые методом электроосаждения на катоде // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып. 6 – С. 713–723