

На правах рукописи



ПАВЛОВ Евгений Алексеевич

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АВТООСАЖДЕННЫХ
ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ
АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Иваново 2009

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор **Горшков Владимир Константинович**

Официальные оппоненты:

кандидат химических наук, профессор **Индейкин Евгений Агубекирович**

доктор технических наук, профессор **Панов Юрий Терентьевич**

Ведущая организация:

ЗАО «Научно-производственная компания ЯрЛИ», г. Ярославль

Защита диссертации состоится «9» ноября 2009г. в « » часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д212.063.03 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 10

Автореферат разослан « » октября 2009г.

Ученый секретарь
совета Д212.063.03



Шарнина Л.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы: Благодаря своим ценным свойствам алюминий и его сплавы нашли широкое применение в приборостроении радиотехнического назначения. В приборах используются антенные многоканальные (300×8×2мм) решетки, которые нуждаются в высокоэффективной противокоррозионной защите с сохранением сигнала при прохождении высокочастотного тока.

Существующие в настоящее время методы защиты от коррозии сложно-профильных изделий на основе гальванических и фосфатных покрытий не соответствуют требованиям, предъявляемым к их антикоррозионной защите. Одним из путей повышения надежности в работе является нанесение полимерных покрытий. Наиболее распространенными методами нанесения полимерных покрытий в промышленных условиях являются методы электроосаждения, различные способы распыления, окунания. Однако при нанесении полимерных покрытий указанными выше способами наблюдается неравномерность покрытия по толщине и отсутствие его внутри каналов изделий, что приводит к невозможности эксплуатации их по своему назначению.

Одним из путей получения равномерных по толщине высококачественных антикоррозионных покрытий является нанесение на алюминиевые сплавы олигомерных композиций методом автоосаждения. Ранее изучали возможности нанесения автоосажденных защитных покрытий на основе лака КЧ – 0125 на поверхность алюминия и его сплавов. Однако использованию метода препятствуют следующие трудности:

- при переходе от сплава к сплаву возникает необходимость уточнения технологии;
- высокотемпературное отверждение олигомерных пленок.

Температура выше 140°C негативно сказывается на работе платиновых нагрузок и конденсаторов многоканальных сборных антенных решеток, вследствие чего зачастую изделия становятся непригодными в эксплуатации. Попытки использования сиккативов, жирных кислот с двойными связями и различных олигомерных пленкообразователей не давали положительных результатов.

Исходя из выше изложенного, данная работа по разработке надежного технологического процесса, исключающего вышеизложенные недостатки, является актуальной.

Цель работы. Целью настоящей работы является создание олигомерной композиции и технологии ее нанесения на поверхность различных алюминиевых сплавов методом автоосаждения, способной формироваться в коррозионностойкие полимерные покрытия при температуре 120 – 140°C.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- Разработка водорастворимого модификатора отверждения, позволяющего снизить температуру формирования полимерных покрытий;
- Изучение влияния модификатора на процесс автоосаждения и снижение температуры отверждения;
- Исследование различных факторов, влияющих на процесс автоосаждения.

Научная новизна работы. На основании кинетических, атомно-абсорбционных, потенциометрических и ИК-спектроскопических исследований:

- разработан водоразбавляемый тройной акриловый сополимер, который способствует снижению температуры отверждения;
- впервые приведены новые научные взгляды на физико-химические закономерности образования и формирования коррозионностойких полимерных покрытий.

Практическая значимость. При нанесении разработанной лакокрасочной композиции на алюминий и его сплавы методом автоосаждения образуются равномерные по толщине полимерные покрытия, полученные при температурах 120-140°C. Пленки обладают высокой адгезией к алюминиевым поверхностям и прочностью на удар. Покрытия выдерживают испытания в камерах солевого тумана более 7 суток и тропической влаги более 15 суток. Разработан универсальный технологический процесс подготовки поверхности алюминиевых сплавов и нанесения на них полимерных покрытий.

Технологический процесс апробирован в производственных условиях и принят к внедрению для защиты от коррозии различных сложнопрофильных устройств из алюминиевых сплавов, а также подана заявка на изобретение №. 2009116008 от 27.04.09 г.

Автор защищает:

- представление о механизме процесса автоосаждения карбоксилсодержащих олигомеров на поверхности алюминия и его сплавов;
- влияние акрилового сополимера на процесс формирования покрытий;
- универсальный технологический процесс нанесения композиционного материала на основе карбоксилсодержащего пленкообразователя на поверхности сложнопрофилированных изделий радиотехнического назначения методом автоосаждения.

Достоверность результатов. Достоверность полученных результатов базируется на использовании современных физико-химических методов исследования и высокой воспроизводимости экспериментальных данных в пределах заданной точности. Исследования проводились на приборах, прошедших метрологическую аттестацию. Оценка погрешности результатов исследований проводилась с использованием методов математической статистики.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на IV конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах».

Публикации. По результатам работы опубликовано 4 статьи в журналах ВАК РФ и тезисы доклада.

Содержание и объем работы. Диссертация изложена на 132 страницах, содержит 19 таблиц, 27 рисунков, 4 приложения и состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 100 источников, приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение. Обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы, ее научная новизна и практическая значимость, а также основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит обзор представленных в литературе сведений о процессах электро- и автоосаждения. Проанализированы работы, описывающие структуру водных растворов карбоксилсодержащих олигомеров, и работы, посвященные современным модификаторам отверждения. Сформулированы задачи исследований.

Во второй главе представлены объекты исследования, описаны методики и оборудование, используемые при решении поставленных задач. Дано обоснование выбора используемых материалов и условий эксперимента, оценены погрешности измерений.

Третья глава посвящена разработке акрилового модификатора отверждения. Согласно литературным данным, акриловые сополимеры широко используются в лакокрасочной промышленности как модификаторы отверждения. Как известно, физико-химические и физико-механические свойства сополимера определяются его химическим составом. Для составления рациональной рецептуры необходимо знание констант сополимеризации. При определении констант пар мономеров метилметакрилат (ММА) – акриловая кислота (АК) и АК – бутилакрилат (БА) был использован метод Штрайхмана и Ванштейда, основанный на определении интегральной формы уравнений состава сополимера.

$$r_2 = \lg \frac{[M_2^\circ]}{[M_2]} - \frac{1}{p} \lg \frac{1 - p([M_1]/[M_2])}{1 - p([M_1^\circ]/[M_2^\circ])} \bigg/ \lg \frac{[M_1^\circ]}{[M_1]} + \lg \frac{1 - p([M_1]/[M_2])}{1 - p([M_1^\circ]/[M_2^\circ])} \quad (1)$$

$$\text{где } p = 1 - r_1 / 1 - r_2; \quad (2)$$

$[M_1^\circ]$ и $[M_2^\circ]$ - молярные концентрации мономеров в начальный момент;
 $[M_1]$ и $[M_2]$ - молярные концентрации в момент, когда отбиралась проба.

Исходя из величин констант сополимеризации, можно заключить, что самым активным компонентом в тройной системе является ММА, среднее положение занимает БА и далее АК. Следовательно, состав образующегося сополимера должен быть неоднородным: в начальной стадии сополимеризации он должен содержать больше ММА, а в конце синтеза БА и АК. Для количественной оценки неравномерности сополимера по составу необходимо рассчитать его дифференциальный состав по константам сополимеризации.

Расчет дифференциального состава был проведен по уравнениям состава для трехкомпонентной системы. В уравнения состава подставлялись полученные значения констант сополимеризации для системы ММА – АК и АК – БА, а для системы ММА–БА – константы из литературных данных ($r_1'' = 1,54$, $r_2'' = 0,50$ при 60°C) и молярные концентрации мономеров, взятые из рецептуры. Путем решений уравнений состава рассчитывался состав образующегося сополимера при данных концентрациях мономеров в реакционной системе. Затем, задаваясь глубиной полимеризации, равной 5%, и считая, что состав образующегося сополимера при данной глубине полимеризации не изменяется, рассчитывали количество непрореагировавших мономеров и новый состав реакционной смеси. Подобные операции повторялись многократно. Данные расчета представлены на рис. 1, который дает наглядное представление об изменении дифференциального состава сополимера в ходе синтеза. Вначале сополимер содержит приблизительно в

1,4 раза больше ММА, чем в исходной смеси мономеров. По мере протекания синтеза содержание метилметакрилата в сополимере непрерывно уменьшается и повышается содержание АК и БА, причем изменение содержания АК и БА происходит примерно одинаково. Следовательно, для получения сополимера с постоянным составом необходимо регулировать дозировку лишь одного компонента – ММА.

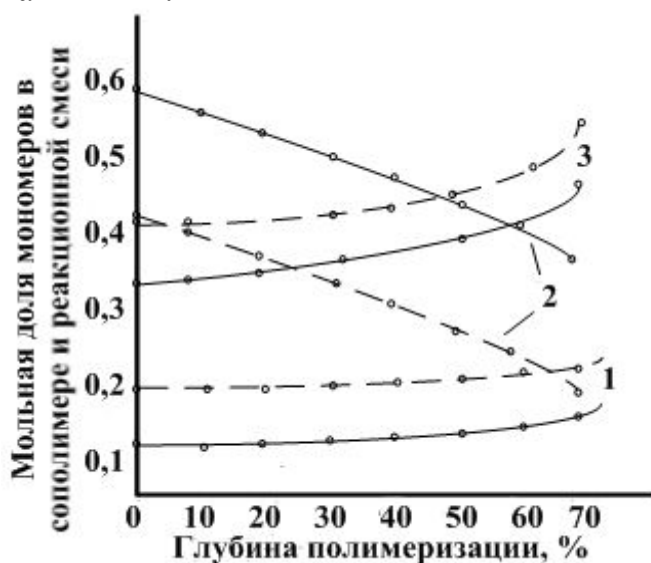


Рис. 1. Изменение дифференциального состава сополимера и смеси мономеров в процессе синтеза. 1 – АК; 2 – ММА; 3 – БА.

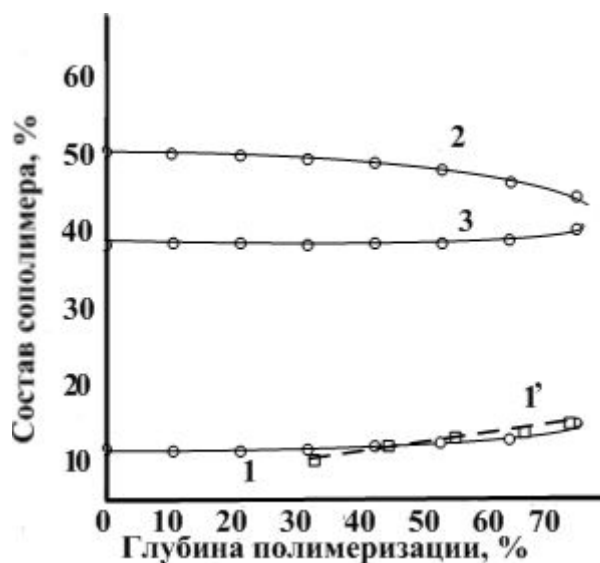


Рис. 2. Интегральные кривые изменения состава сополимера. 1 – АК; 1' – экспериментальная кривая для АК; 2 – ММА; 3 – БА

Из рис. 1 также видно, что при глубине полимеризации, равной 63 %, состав образующегося сополимера равен составу исходной смеси мономеров. Состав смеси мономеров при данной глубине полимеризации следующий (мольные доли): АК – 0,23; ММА – 0,25; БА – 0,52. Поддерживая такое соотношение мономеров путем постепенной загрузки метилметакрилата можно получить весьма однородный по составу сополимер. Это в свою очередь позволит снизить содержание акриловой кислоты, не снижая при этом растворимость реакционной смеси в воде и тем самым увеличить водостойкость покрытий на основе сополимера.

Так как проверить экспериментально дифференциальные кривые было трудно, то на их основе были рассчитаны интегральные кривые изменения сополимера по составу в процессе синтеза. При этом количество прореагировавшего компонента считалось пропорционально площади, ограниченной дифференциальной кривой. В связи с тем, что мы имели возможность экспериментально проверить интегральную кривую только для одного компонента – АК, интегральный состав рассчитывался в весовых процентах (рис. 2).

Для экспериментальной проверки расчетных данных, по которым строилась интегральная кривая для АК, был проведен синтез тройного сополимера по методике, приведенной в диссертации.

На основании полученных результатов была построена кривая зависимости содержания АК в сополимере от глубины полимеризации (рис. 1 кривая 1), которая почти совпадает с теоретически рассчитанной кривой. Это свидетельствует о правильности определения констант сополимеризации.

Для придания сополимеру водорастворимости в качестве нейтрализатора был опробован ряд аммонийных соединений. Наилучшие результаты были получены при использовании триэтаноламина.

Четвёртая глава диссертации посвящена изучению физико-химических закономерностей образования олигомерного осадка на поверхности алюминия и температурному формированию полимерного покрытия.

Изучение коррозионного поведения алюминия в растворе олигомерной карбоксилсодержащей композиции на основе лака КЧ – 0125, модифицированного акриловым сополимером (АС), показало, что скорость коррозии возрастает с увеличением pH (рис. 3). Одновременно с этим потенциал алюминиевого электрода становится более отрицательным (рис. 4).

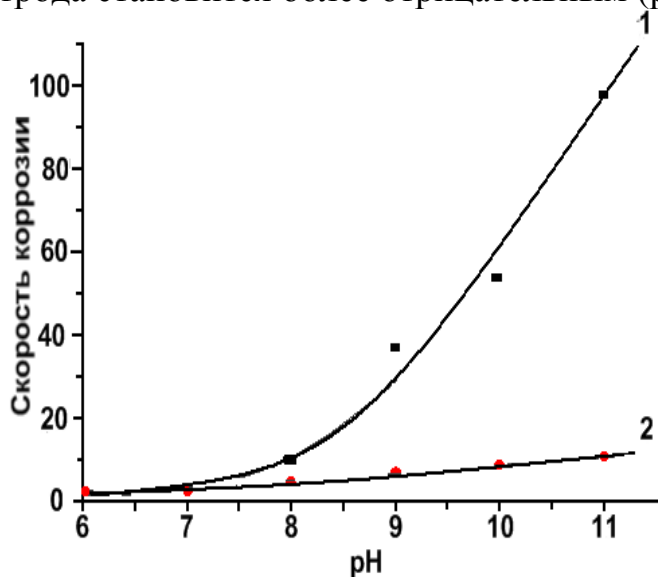


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии ($i \cdot 10^5$, А/см²) от pH водных растворов: 1 – фоновый раствор ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0,32$ моль/л); 2 – 23% раствор лакокрасочной композиции.

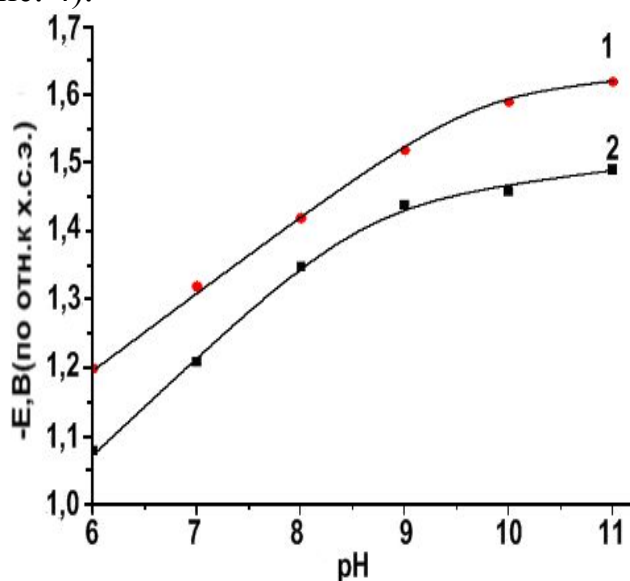
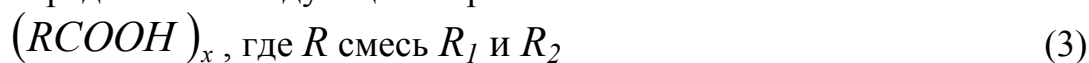


Рис. 4. Зависимость потенциала алюминия от pH водных растворов: 1 – фоновый раствор ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0,32$ моль/л); 2 – 23% раствор лакокрасочной композиции

При pH=6-8 скорость коррозии незначительна, дальнейшее увеличение степени нейтрализации приводит к резкому увеличению скорости коррозии в фоновом растворе и незначительному росту в растворе олигомера. В обоих случаях можно сказать, что увеличение скорости коррозии осуществляется за счет облегчения анодного процесса

Таким образом, автоосаждение олигомерной композиции на алюминиевых сплавах протекает при возникновении разности потенциалов между катодными и анодными участками.

В ранних работах, посвященных автофоретическому формированию пленок из 10-30%-ных мицеллярных растворов на алюминии и его сплавах, показано, что водоразбавляемый карбоксилсодержащий пленкообразователь КЧ-0125 можно представить следующим образом:



R_1 – макромолекула малеинизированного полибутадиена;

R_2 – макромолекула фенолформальдегидной смолы.

Таким образом, при введении аммиака и акрилового модификатора формула принимает следующий вид:

$$\left\{ mR(COOH)_i \cdot Mod \cdot nR(COO^-)_i (nL - x)NH_4^+ \right\}^{x-} xNH_4^+, \quad (4)$$

где R – полирадикал; Mod – акриловый модификатор; NH_4^+ – катион нейтрализатора; m – число молекул пленкообразователя в ядре мицеллы; n – число потенциалопределяющих полиионов; $(nL - x)$ – число противоионов нейтрализатора в непосредственной близости от ядра; x – число противоионов в диффузионной области; L – число функциональных групп в молекуле пленкообразователя.

Исходя из этого строения мицеллярных структур и коррозионных исследований, можно предположить, что процесс автоосаждения протекает в четыре последовательные и взаимосвязанные стадии.

Первая стадия начинается с миграции отрицательно заряженных мицелл к твердой поверхности, их ориентации полярными группами по отношению к полярным группам оксида металла.

Вторая стадия – адсорбция.

В результате исследования были получены изотермы адсорбции в зависимости от концентрации олигомера и рН композиции (рис.4). Время установления адсорбционного равновесия находили по экспериментальным кинетическим кривым.

Из рис.5 видно, что изотерма адсорбции олигомерной композиции (лака КЧ-0125 и АС) в изучаемой области концентраций имеет сложный характер. С увеличением концентрации адсорбция увеличивается, причем изотерму можно разбить на 3 участка. Перелом при концентрации 130 – 140 г/л (кривая 1) соответствуют переходу раствора из молекулярно-дисперсного в мицеллярное состояние. На основании адсорбционных данных можно полагать, что в области разбавленных растворов адсорбируются отдельные полианионы. При концентрациях более 150 г/л, соответствующих второму участку изотермы, в растворе, наряду с отдельными полианионами, содержатся и ионизированные мицеллы.

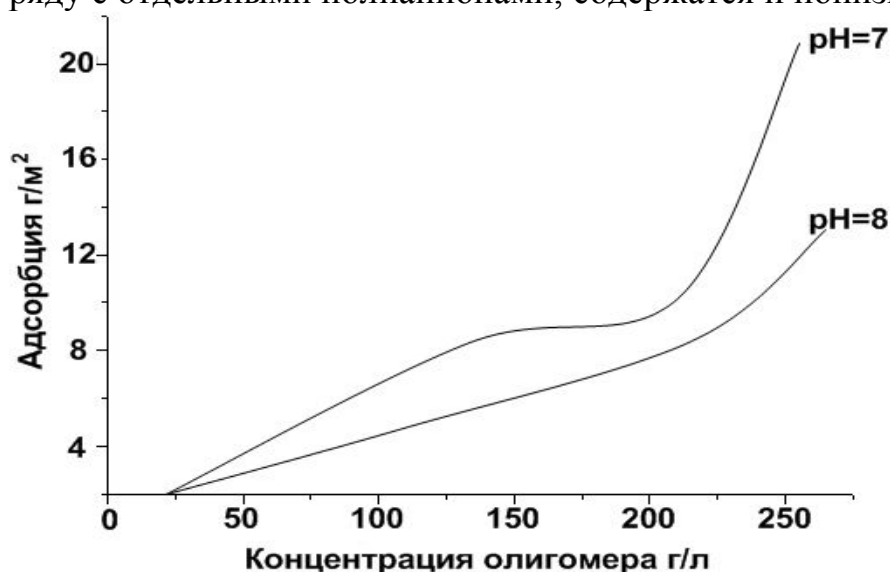


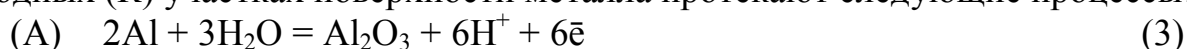
Рис. 5. Изотерма адсорбции (г/м²) олигомерной композиции при различных значениях рН.

Адсорбция отдельных молекул, если они дифильны и имеют ассиметричное распределение полимерных групп, энергетически более выгодно по сравнению с адсорбцией мицелл, имеющих симметричную конфигурацию. Из-за разветвленности и большой длины молекул не все полярные группы находят место

на поверхности адсорбента. В этом случае они могут взаимодействовать с аналогичными группами других молекул или мицелл, находящихся в объеме раствора. Таким образом, адсорбция протекает через образования монослоя единичными полианионами, на который затем «налипают» мицеллы под действием вторичных сил адсорбции. Образование второго адсорбционного слоя связано со значительной деформацией мицелл вплоть до их полного разрушения.

Проверка соответствия экспериментальных изотерм различными уравнениями показала, что первый участок (кривая 1) наилучшим образом формально описывается уравнением Ленгмюра. Второй участок кривой 1 и вся изотерма 2 описывается уравнением Ленгмюра и Темкина. Это доказывает, что при формировании второго адсорбционного слоя межмолекулярное взаимодействие ослабевает и все более значительным образом на адсорбцию влияет неоднородность поверхности.

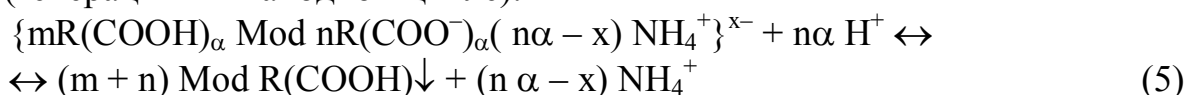
Исходя из коррозионных исследований и диаграмм Пурбе, на анодных (А) и катодных (К) участках поверхности металла протекают следующие процессы:



Это есть третья стадия процесса образования олигомерной пленки.

За счет некомпенсированных зарядов ионов водорода создается необычайно высокое закисление приэлектродного пространства в первые 50 секунд процесса. Это явление объясняется тем, что скорость генерации ионов водорода преобладает над скоростью их диффузии в объем раствора. Создающаяся сильно кислая среда определяет поведение полианионов ($RCOO^-$), подходящих к поверхности алюминия.

Заключительная стадия есть стадия формирования фазового адсорбционного слоя в результате взаимодействия адсорбционных частиц олигомера с протонами (генерация их в анодном цикле):



Иными словами, на этой стадии в приэлектродном пространстве образуется нерастворимое покрытие в виде «кислой» формы, об этом свидетельствует определение кислотных чисел и следов ионов алюминия в олигомерных пленках и растворах композиции (табл. 1).

Таблица 1

Определение кислотных чисел и следов алюминия в пленках и растворах

Наименование показателя	Результаты анализа 20%-ных растворов композиции			
	pH=7	pH=8	pH=9	pH=10
Кислотное число пленок, мгКОН/г	104	104	покрытия нет	покрытия нет
Al ³⁺ в пленках	отсутствует	отсутствует	пленки нет	пленки нет
Al ³⁺ в растворах	отсутствует	отсутствует	обнаружены	обнаружены

Примечание: Кислотное число исходной лакокрасочной композиции равно 104 мг КОН/г основы.

Пленка не снимается с твердой поверхности при дальнейших промывках.

Исходя из того, что лак КЧ - 0125 – смесь (70 : 30%) малеинизированного полибутадиена с фенолформальдегидной смолой (на основе Бисфенола А), растворенная в изопропиловом и диацетоновом спиртах, которая при нейтрализации аммиаком неограниченно разбавляется водой, можно судить, что процесс термического отверждения идет по смешанному физико-химическому механизму.

При физическом формировании покрытия посредством испарения воды и ИПС происходит образования геля.

Положительное влияние АС на термоотверждение лаковых композиций обусловлено химическим взаимодействием между АС и лаком КЧ-0125.

Исследование ИК - спектров пленок, полученных отверждением при температуре 120 – 130 °С в течение 45 минут, показало, что пленки на основе лака КЧ – 0125 (без добавления АС) в данных условиях практически не отверждаются. Это подтверждается наличием остаточных двойных связей на уровне исходного лака КЧ – 0125 и проверки пленки «на отлип». Пленки на основе лака КЧ – 0125, модифицированного АС, при этих же условиях отверждаются с образованием сшитой трехмерной структуры, что подтверждается отсутствием двойных связей. На рис. 6 и 7 представлены ИК спектры покрытий на основе лака КЧ – 0125 и лака КЧ – 0125 с добавлением АС соответственно. По изменению пиков в области волнового числа 1800...1700 см⁻¹ можно судить о том, что в случае добавления АС при одинаковых условиях полимеризация протекает значительно быстрее.

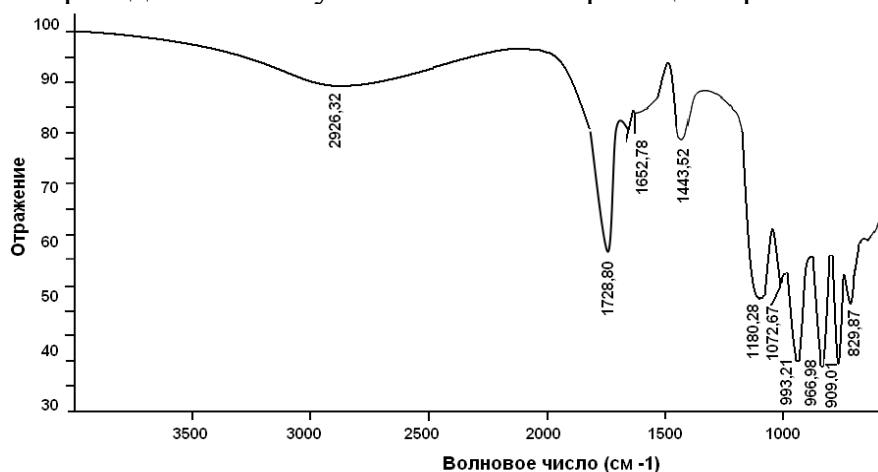


Рис. 6. ИК спектры покрытий отвержденного лака КЧ - 0125

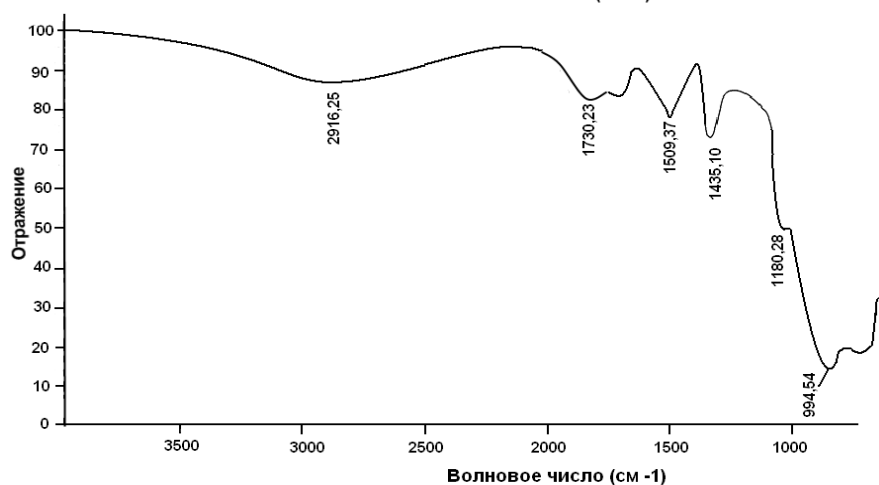
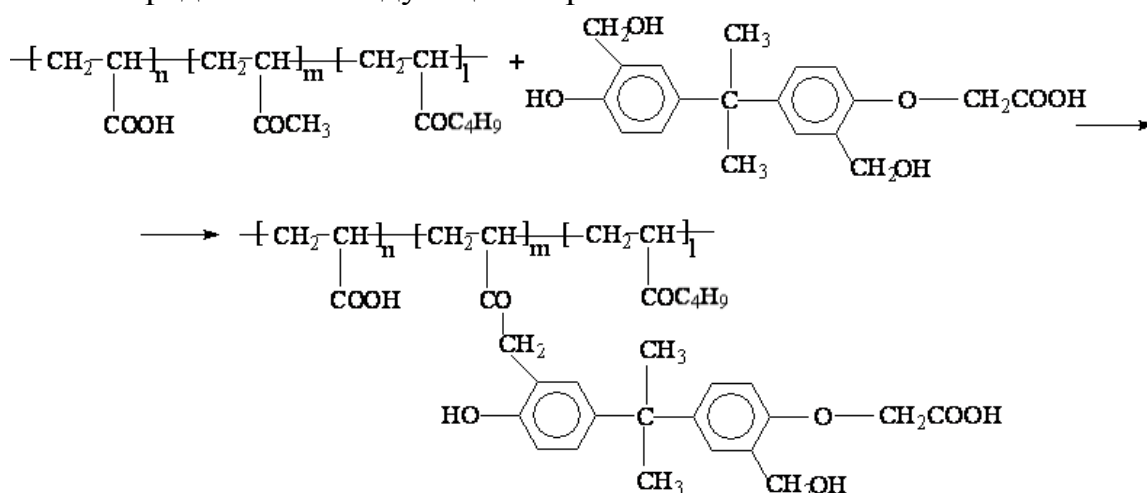


Рис. 7. ИК спектры покрытий отвержденного модифицированного лака КЧ - 0125

Ввиду того, что в состав АС в качестве основного компонента входит ММА, который в большинстве реакций окисления, индуцированных физическими агентами, протекает по свободно-радикальному механизму с образованием активных

радикалов, которые в свою очередь атакуют двойные связи малеинизированного полибутадиена.

При добавлении АС протекают процессы поликонденсации, связанные с наличием акриловых эфиров низших спиртов, а также метилольных групп фенолформальдегидной смолы. Линейный акриловый сополимер взаимодействует с фенолформальдегидной смолой с образованием структуры типа резит по механизму поликонденсации путем переэтерификации сложных эфиров низших спиртов акриловых и метакриловых звеньев с получением сложных эфиров более высококипящего компонента, содержащего гидроксильные и метилольные группы фенолформальдегидной смолы. Этот процесс протекает значительно быстрее полимеризации бутадиеновых олигомеров. Механизм процесса поликонденсации можно представить следующим образом:



Экспериментально это влияние подтверждается при определении скорости образования гель-фракции. Данные эксперимента приведены на рис. 8.

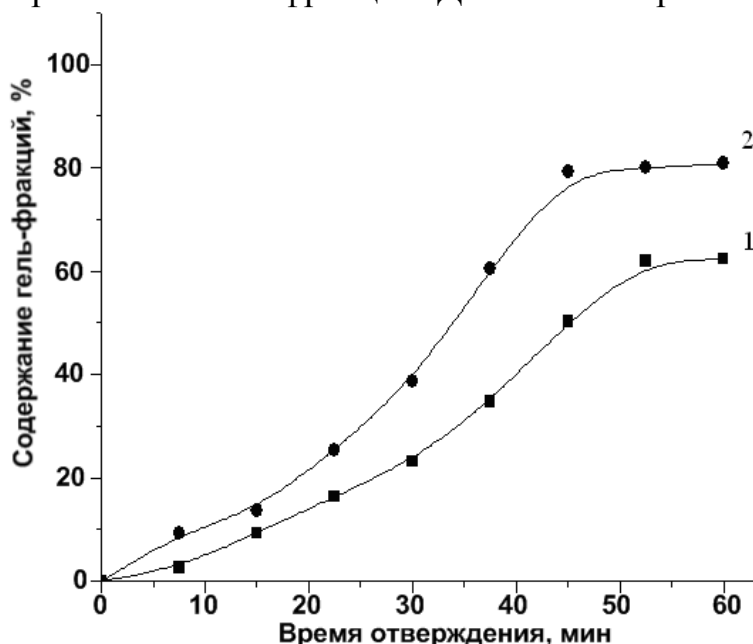


Рис. 8. Зависимость содержания гель-фракции в пленке от продолжительности отверждения при 120...130° С: 1 – лак КЧ – 0125, 2 – лак КЧ – 0125 с добавлением АС.

При введении АС наблюдается рост гель – фракций и снижается время отверждения. Такое явление также можно объяснить тем, что молекулы лака КЧ-0125 и АС близки по полярности, что создает высокую устойчивость водно-спиртовых растворов и при температуре отверждения 120...130°С протекают процессы полимеризации и частичной поликонденсации с образованием

сшитой структуры, что положительно сказывается на защитных и физико-механических свойствах покрытий.

В пятой главе описаны факторы, влияющие на образование качественных покрытий. Как показали опытные данные, на процесс образования качественного полимерного покрытия методом автоосаждения оказывают влияние следующие факторы: рН-автофорезной композиции; время процесса; концентрация олигомера КЧ-0125 и акрилового сополимера в композиции.

Границы интервала рН композиции определялись с одной стороны неустойчивостью лакокрасочной композиции, приводящей к осаждению лака в объеме ванны и получению неравномерных олигомерных осадков, а с другой – подрастворением образующегося олигомерного покрытия, приводящим к получению тонких пленок с пониженной коррозионной стойкостью. Из рис. 9а следует, что область качественных покрытий лежит в интервале рН 6,5-7,0. Большое влияние на процесс оказывает и время автоосаждения пленки. При продолжительности процесса более 4 минут имеет место снижение стойкости покрытия к воздействию агрессивных растворов. При увеличении времени процесса в результате выравнивания концентрации ионов H^+ вблизи поверхности изделий и объеме раствора, наблюдается обратный процесс подрастворения образовавшегося покрытия. При уменьшении времени процесса менее 2 минут получаются, как в случае увеличения рН, тонкие покрытия.

Исследование зависимости коррозионной стойкости, физико-механических свойств, блеска покрытий от концентрации и времени процесса позволили нам определить области получения доброкачественных покрытий (рис. 9б.) на промышленных образцах.

Отмечалось, что покрытия удовлетворительного качества имеют место как при большом, так и при малом содержании лака КЧ – 0125 в растворе. Причем применение высококонцентрированных растворов (более 22г/100мл) нецелесообразно, так как приходится чаще корректировать лакокрасочную композицию по главному компоненту (пленкообразователю КЧ – 0125), и их использование приводит к получению неравномерных, «шагренистых» покрытий. При малых концентрациях, меньших 17 г/100мл, наблюдается образование тонких пленок с пониженной стойкостью к агрессивным растворам. Оптимальной концен-

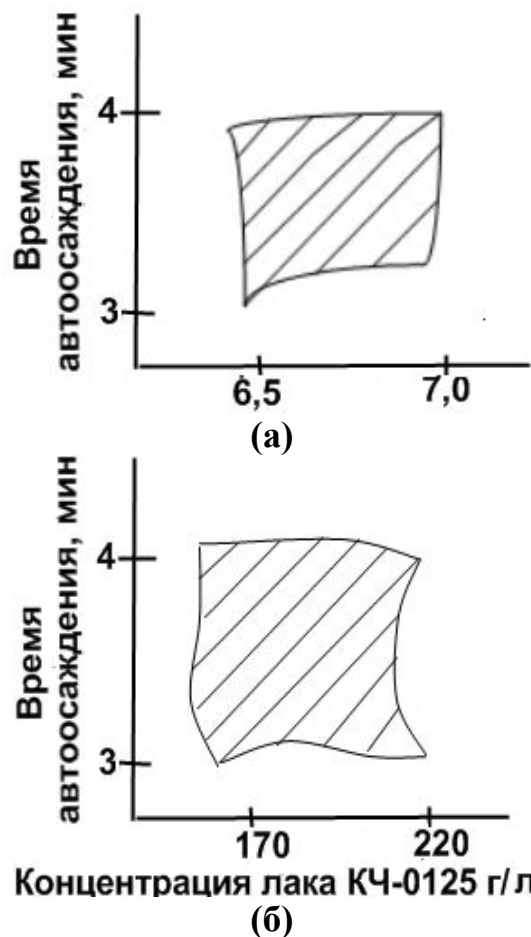


Рис. 9. Диаграмма продолжительность автоосаждения–рН композиции (а) и продолжительность автоосаждения – концентрация олигомера (б). Заштрихованные области-области получения доброкачественных покрытий при температуре отверждения 120°С.

трацией можно считать 17-22 г/100мл, а оптимальной концентрацией АС – 2-4 г/100мл.

В качестве закрепителей были опробованы различные растворы органических кислот. Предварительные эксперименты показали, что лучшие результаты достигаются при использовании щавелевой кислоты. Оптимальной концентрацией щавелевой кислоты в закрепителе можно считать 3 г/л.

Шестая глава Посвящена созданию универсального технологического процесса автоосаждения полимерного покрытия на основе олигомера КЧ – 0125, модифицированного АС для защиты от коррозии трубчатых конструкций из сплава АМц с сечением канала 13^х3 при длине 300мм. Процесс включает следующие операции:

1. Обезжиривание в органическом растворителе.
2. Травление в 10%-ном растворе гидроокиси натрия при 50-70^оС в течение 15-30 секунд с последующей промывкой в горячей воде.
3. Осветление в растворе азотной кислоты и воды (1:1) 0,5...1 мин при температуре 18-23 ^оС с последующей промывкой в холодной воде. Производится для снятия шлама с поверхности алюминиевых сплавов.
4. Фосфатирование в течение 8 минут в электролите следующего состава: Н₃РО₄ (75%) – 48мл/л, NaF – 3,5г/л, CrO₃ – 6г/л, Zn(NO₃)₂ – 4,5г/л при температуре 18-23^оС с последующей промывкой в холодной воде. На поверхности алюминиевого сплава образуется фосфатная пленка.
5. Автоосаждение из композиции на основе олигомера КЧ-0125 с добавлением АС в течение 3-4 минут. На поверхности металла образуется олигомерное покрытие. Приготовление лакокрасочной композиции заключается в следующем (расчет ведется на 1литр раствора): Взвешивали 15-20% лака КЧ – 0125, добавляли 2-3% АС, который нейтрализуется 25%-ным раствором аммиака, и смесь тщательно перемешивали. Затем композицию разбавляли смесью изопропиловый спирт – вода (1:1). Значение рН=6,5 корректировали путем введения аммиака.
6. Закрепление в течение 2-3 минут при температуре 18-23^оС в составе: щавелевая кислота 3г/л, смесь изопропилового спирта с водой (1:1). Его роль заключается в закреплении пленки на поверхности алюминиевых сплавов и снижении вымываемости олигомерного покрытия при дальнейшей промывке в воде. Частицы пленкообразователя, которые оседают на образцах или изделиях за счет поверхностных сил, смываются в ванне промывки.
7. Отверждение покрытия при 120-140^оС в течение 45 минут.

При данных технологических параметрах процесса достигается стабильность ванны автоосаждения в широком диапазоне, и при термоотверждении получают полимерные покрытия высокого качества.

Также предложено аппаратурно-технологическое оформление участка нанесения полимерных покрытий.

Покрытия прошли производственные испытания на образцах, представляющих собой фрагменты изделий с гладкой внутренней поверхностью и с множеством паяных индуктивных штырей, мельчайших отверстий и диафрагм.

Полимерные покрытия выдержали климатические испытания с проверкой радиотехнических параметров:

- на устойчивость к циклическому воздействию температур в интервале от -70 до +120°C,
- на устойчивость к воздействию повышенной влажности (95±3)% при температуре +40°C в течение 30 суток,
- на устойчивость к воздействию солевого тумана (концентрация NaCl – 50 г/л) при температуре (+35)°C в течение 7 суток.

Полимерная пленка после всех этих испытаний осталась ровной и блестящей, вздутий и отслаивания не обнаружено. После каждого вида испытаний проводилось измерение радиотехнических характеристик.

Исследования радиотехнических параметров включали измерения на фрагментах СВЧ-фильтра электрических потерь и КСВН. Исследовались характеристики электропроводности лака КЧ-0125 с добавлением АС, нанесенного методом автоосаждения, и лака ВМА-012 «Э», нанесенного методом электроосаждения, на образцах-резонаторах путем сравнения тепловых потерь СВЧ-сигнала с эталонным резонатором с серебряным покрытием толщиной 15 мкм по методике, разработанной в ОАО НИИП им.В.В.Тихомирова.

Электрические характеристики линейки ВРС исследовались методом сравнения КПД линеек с покрытием Хим.Окс без лакировки и покрытием с лаком КЧ-0125 и АС.

В таблице 2 приведены основные физико-механические свойства автоосажденных полимерных пленок. Таким образом, высокие защитные свойства полученных покрытий позволяют использовать предложенную технологию защиты алюминиевых сплавов во многих отраслях промышленности.

Таблица 2

Физико-механические и защитные свойства полимерных покрытий

Показатели	Численное значение
Адгезия	1 ₁
Солестойкость	более 700ч
Тропикостойкость	более 700ч
Толщина	2...5 мкм
Твердость по “карандашу”	Т-2Т
Прочность на удар	50 см
Внешний вид	ровные, блестящие
«turn-over»	более 2-х циклов

При внедрении разработанной лакокрасочной композиции, наносимой методом автоосаждения, в промышленное производство можно прогнозировать следующие положительные результаты:

- Процесс автоосаждения проводится без затрат электроэнергии;
- Автоосажденные покрытия отличаются высоким качеством, плотностью, равномерностью, хорошей адгезией и высокими защитными свойствами;
- Внедрение данного процесса позволит покрывать изделия самых сложных конструкций;
- Метод автоосаждения позволит сократить производственные площади цехов и участков, а также уменьшить потери лакокрасочного материала;

- Разработанная лакокрасочная композиция способна отверждаться при температурах не выше 140°C, что соответствует требованиям ТУ.

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Разработан модификатор отверждения карбоксилсодержащих олигомеров на основе тройного акрилового сополимера, позволяющий снизить температуру формирования полимерных покрытий до 130 – 140°C. Положительное влияние разработанного модификатора подтверждено производственными испытаниями на ОАО «ЧХПО им. З.С. Цахилова».
2. Разработана новая автофорезная лакокрасочная композиция на основе лака КЧ-0125 и тройного акрилового сополимера.
3. На основании адсорбционных, потенциометрических и ИК спектроскопических исследований предложен механизм образования олигомерной пленки на сложнопрофильных узкоканальных изделиях СВЧ-техники из различных алюминиевых сплавов.
4. Установлено, что на процесс автоосаждения олигомерной композиции влияет ряд факторов: pH автофорезной ванны, время процесса, концентрация лака КЧ-0125 и АС, а также обработка его в закрепителе.
5. Предложен механизм формирования защитного полимерного покрытия на основе лака КЧ-0125 и тройного акрилового сополимера.
6. Разработан технологический процесс нанесения полимерных покрытий на сборные конструкции из алюминиевых сплавов методом автоосаждения и предложено аппаратно-технологическое оформление.
7. Показано, что автоосажденные покрытия по радиотехническим параметрам не изменяют свои характеристики и укладываются в ТУ на изделия.
8. Разработанная технология автоосаждения полимерных покрытий прошла производственные испытания на ОАО НИИ Приборостроения им. В.В. Тихомирова г. Жуковский Московской области и принята к внедрению.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Павлов, Е.А. Разработка акрилового катализатора отверждения для лакокрасочных композиций// Е.А. Павлов, М.О. Месник, В.К. Горшков//Изв. Вузов. Химия хим. Технол.- 2009.- т.52, вып.2.-с. 100-103.
2. Симунова, С.С. Автофоретическое формирование полимерных покрытий на поверхности алюминия и его сплавов/ С.С. Симунова, Е.А. Павлов, М.О. Месник, В.К. Горшков//Изв. Вузов. Химия хим. Технол.-2008.-т.49, вып.1.-с. 45-48.
3. Горшков, В.К. Технология автоосаждения карбоксилсодержащих композиционных материалов на поверхности алюминия//В.К. Горшков, Е.А.Павлов, М.О. Месник, С.С. Симунова// Изв. Вузов. Химия хим. Технол.-2009.-т.52, вып.9.-с. 85-86.
4. Месник, М.О. Формирование защитного полимерного покрытия на основе лака КЧ – 0125 и акрилового сополимера, полученного методом автофоретического осаждения/ М.О. Месник, В.К. Горшков, Е.А. Павлов, С.С. Симунова //Изв. Вузов. Химия хим. Технол.-2009.- т.52, вып.8.-с. 79-81.

5. Павлов, Е.А. Формирование защитных полимерных покрытий на поверхности алюминия и его сплавов методом автоосаждения / Павлов Е.А., Месник М.О// Труды IV конференции молодых ученых «Современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, 2008, с. 118.

Ответственный за выпуск



Павлов Е.А.