



На правах рукописи

Силаева Анна Александровна

**Медь-полимерные покрытия,
получаемые методом катодного
электроосаждения**

05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре «Химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

- Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Квасников Михаил Юрьевич
профессор кафедры «Химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий» ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».
- Официальные оппоненты: доктор химических наук,
Джардималиева Гульжиан Искаковна
заведующий лабораторией «Лаборатория металлополимеров» ФГБУН «Институт проблем химической физики Российской академии наук»
доктор химических наук, профессор
Степин Сергей Николаевич,
профессор кафедры «Химической технологии лакокрасочных материалов и покрытий» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»
- Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ярославский государственный технический университет»

Защита диссертации состоится 28.08.2019 г. в _____ на заседании диссертационного совета Д 212.204.01 при ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9) в _____.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева» и на сайте: <https://diss.muotr.ru/author/286/>

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.01



Биличенко Ю.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В современной промышленности широкое распространение приобрел метод получения лакокрасочных покрытий на основе пленкообразователей – электролитов. Он основан на осаждении на электроде под действием постоянного тока водорастворимых пленкообразующих полиэлектролитов. Достоинством его является возможность получать коррозионностойкие равномерные по толщине покрытия в течение 1–2 минут в условиях практически безотходного производства. Метод электроосаждения технологически схож с гальваническим процессом осаждения металлов, однако имеет и принципиальные отличия. Если гальванический процесс основан на восстановлении на электроде ионов металла, то метод электроосаждения полимерных электролитов основан на способности полиэлектролитов изменять свою растворимость в зависимости от pH среды.

Известно, что металлополимерные системы способны сочетать преимущества как высокомолекулярных соединений (высокая эластичность, низкая плотность), так и металлов (прочность, твердость, теплопроводность и электропроводность, что делает их весьма привлекательными для промышленного использования).

В настоящей работе предложен новый способ получения металлополимерных покрытий за счет совмещения электроосаждения на катоде аминоксодержащих пленкообразователей-электролитов и электролитического восстановления металла из его соли. Особенностью процесса является также то, что электролитическое восстановление ионов металлов в присутствии полимеров и поверхностно-активных веществ (ПАВ) формирует наноразмерные золи металлов. При этом создаются условия (*in-situ*) для выделения и стабилизации полимерным компонентом высокодисперсных металлических частиц, что позволяет ожидать формирование металлополимерных покрытий с новым комплексом свойств.

В настоящее время теплоотводящие устройства, такие как радиаторы, конвекторы, теплообменники и т.д. окрашиваются лакокрасочными материалами методом электроосаждения. Привлекательным является возможность повышения теплопроводности таких покрытий за счет получения металлополимерных покрытий взамен чисто полимерных. Известно, что медь является одним из лучших теплопроводящих материалов.

Таким образом, создание медь-содержащих полимерных покрытий с повышенной теплопроводностью, наносимых методом электроосаждения, является *актуальной* темой для научного исследования.

Целью данной диссертационной работы является получение медь-полимерных покрытий сочетанием в едином технологическом процессе электроосаждения на катоде водорастворимого аминоксодержащего олигомерного пленкообразователя с электролитическим осаждением меди из их общего

электролита, а также оптимизация процесса и изучение свойств получающихся покрытий.

В соответствии с поставленной целью необходимо было решить следующие **задачи:**

- показать принципиальную возможность совместного осаждения полимерных электролитов и солей металлов при электроосаждении из общего электролита на катоде;
- определить оптимальный состав лакокрасочной металлополимерной композиции и условия процесса ее нанесения;
- исследовать механизм электроосаждения при формировании медь-полимерных покрытий и изучить влияние медь-содержащего неорганического электролита на процесс термоотверждения металлополимерной композиции;
- изучить физико-механические и теплопроводящие свойства медь-полимерных покрытий, полученных как на стальной, так и на других подложках;
- определить возможность получения не только моно-, но и биметаллополимерных теплопроводных покрытий на основе меди и никеля, меди и кадмия с повышенными защитными свойствами.

Научная новизна.

Впервые предложен оригинальный метод получения металлополимерных покрытий сочетанием в едином технологическом процессе электроосаждения на катоде аминосодержащих полиэлектролитных пленкообразователей и электролитического осаждения металлов, для получения покрытий с повышенной теплопроводностью. Установлен механизм формирования медь-полимерных покрытий во время процесса электроосаждения и определен оптимальный состав лакокрасочной композиции.

Установлено, что медь в процессе соосаждения с полимерным полиэлектролитом (эпоксиаминовый аддукт, переведенный в растворимое состояние) восстанавливается на катоде на протяжении всего процесса нанесения, причем равномерно распределяясь в получаемом покрытии по всей толщине. Полученные медь-полимерные покрытия обладают высокими эксплуатационными характеристиками. Подтверждено формирование наноразмерных частиц металла в медь-полимерном покрытии. Установлено, что медь-полимерные покрытия по сравнению с полимерными покрытиями обладают увеличенной в 1,5-2 раза теплопроводностью, большей твердостью, при неизменной адгезии и эластичности.

Показана принципиальная возможность получения биметаллополимерных покрытий (меди, никеля, кадмия) совместным электроосаждением на катоде композиций аминосодержащих полиэлектролитных пленкообразователей с ацетатами меди и никеля, а также с ацетатами меди и кадмия из их общих электролитов.

Впервые исследованы закономерности процессов соосаждения, а также морфология, структура и свойства образующихся биметаллических покрытий.

Теоретическая и практическая значимость.

Установлен механизм формирования медь-полимерного покрытия при совместном электроосаждении полимерного электролита и электролитического осаждения металла.

Была разработана композиция для получения медь-полимерных покрытий методом катодного электроосаждения с увеличенной теплопроводностью, предназначенная для окраски бытовых конвекторов. Разработан технологический регламент получения медь-полимерных покрытий методом катодного электроосаждения. Проведена окраска опытной партии конвекторов на предприятии АО «Сантехпром» (г. Москва) было показано увеличение теплоотдачи в 1,5 раза в сравнении с радиаторами, окрашенными материалом, применяемым на предприятии.

Личный вклад автора

Состоит в поиске и анализе научной литературы, проведении испытаний лабораторных образцов, подготовке образцов к исследованиям физико-химическими методами анализа, обработке, анализе и интерпретации полученных результатов, формировании на основе научных исследований материалов к публикации в научных журналах и представлению результатов работы на научных конференциях.

Положения, выносимые на защиту

- Закономерности совместного электроосаждения меди и полимерного электролита на катоде в одном технологическом процессе.
- Результаты исследования структуры и свойств теплопроводных медь-полимерных покрытий.
- Закономерности процессов соосаждения двух различных металлов и полимерного электролита для получения биметалл-полимерных покрытий в одном технологическом процессе.

Методы исследований.

В диссертационной работе для исследования протекающих процессов, а также структуры и термомеханических свойств использовали физико-химические методы исследований, в том числе: энергодисперсионный рентгеноспектральный микроанализ, термомеханический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, метод атомной сканирующей микроскопии, метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Определение теплопроводности проводили импульсным методом в условиях нестационарного температурного поля. Оценку качества покрытий и определение физико-механических свойств покрытий проводили с помощью методов ГОСТ, принятых в лакокрасочной и гальванической отраслях.

Степень достоверности и апробация результатов:

Результаты работы были доложены на XI, XII, XIII Международных конгрессах молодых учёных по химии и химической технологии (Москва, «МКХТ-2015, 2016, 2017»); Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов» 2017 г; VII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2017»; «XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии» 2016г, VII Бакеевская конференция «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты», 2018 г.

По материалам диссертации опубликовано 9 научных статей, 6 из которых входят в международные реферативные базы данных и системы цитирования (Web of Science, Scopus), тезисы 7 докладов на научных конференциях, получен 1 патент РФ.

Часть исследований была выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 гг.» (проект № 14.574.21.0019).

Структура и объем работы.

Научная квалификационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 112 страницах, содержит 37 рисунков, 27 таблиц и 85 библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цели и задачи работы, показана новизна, практическая и теоретическая значимость.

В главе 1 дан анализ научно-технической литературы, в которой рассматриваются механизмы процессов электроосаждения металлических и полимерных покрытий. Рассмотрены различные способы получения металл-полимерных материалов и покрытий, в том числе нанонаполненных. Описаны примеры медь-содержащих материалов и покрытий, проведен анализ их свойств. Проведен сравнительный анализ данных технологий и сделано предположение о потенциальной возможности их сочетания для получения металл-полимерного покрытия.

В главе 2 описаны установка и экспериментальные методики получения покрытий, условия их отверждения, способы определения основных и характерных показателей процесса, характеристики приборов, условия проведения физико-химического анализа и оценки свойств полученных покрытий. В качестве полиэлектролитного плёнкообразователя использовались однотипные лакокрасочные материалы для катодного электроосаждения фирм BASF, PPG, FraiLacke и ОАО «Ярли», представляющее собой эпоксиаминный аддукт с молекулярной массой 1700-2500, модифицированный блокированным изоцианатом и переведённый в водорастворимое состояние взаимодействием с уксусной кислотой. Концентрация

раствора полиэлектролита составляла 11-16 % (сух.ост.), рН 4,8-5,5, электропроводность 1200-1500 мкСм/см. На рисунке 1 приведена химическая структура эпоксиаминного аддукта.

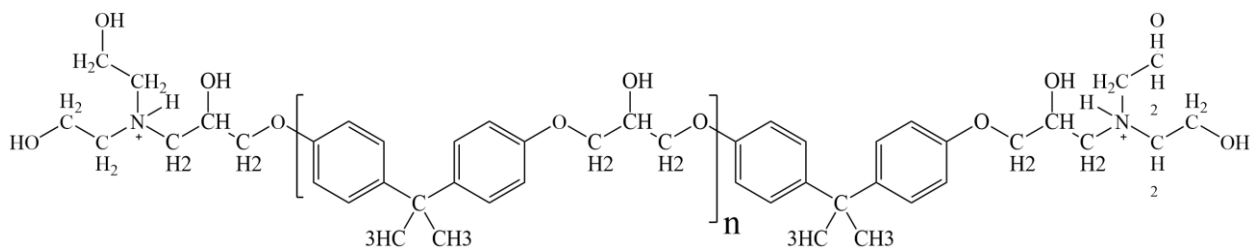


Рисунок 1 Эпоксиаминный аддукт, переведенный в водорастворимое состояние

На рисунке 2 приведена химическая структура блокированного изоционата, который является отвердителем эпоксиаминного аддукта.

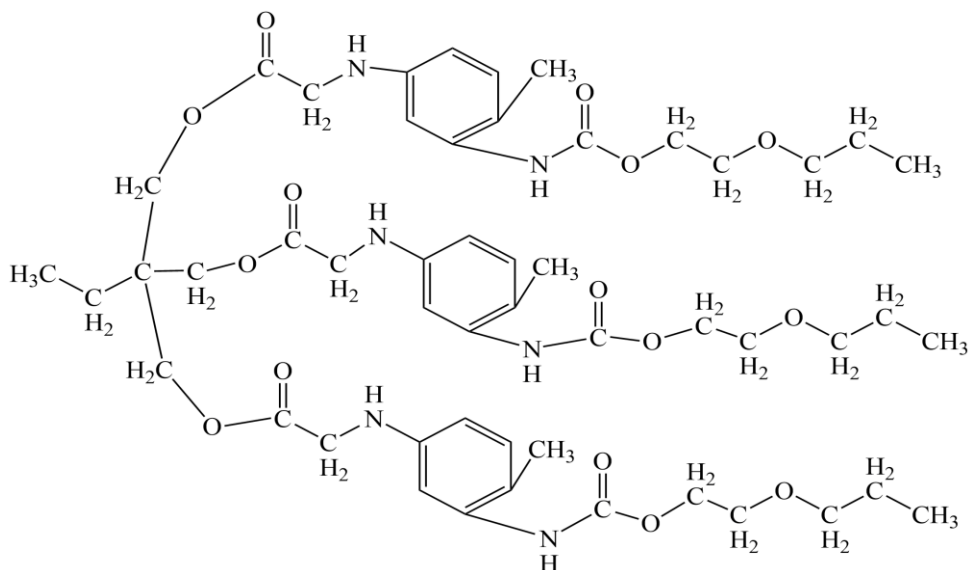


Рисунок 2 Полиизоционат блокированный пропицеллозольвом и триметилпропаном

Для совместного электроосаждения на катоде использовали водные растворы полимерного полиэлектролита и растворы ацетатов меди, никеля и кадмия с концентрациями 0,3, 0,45 и 0,8 моль/л, соответственно. Получение металлополимерных покрытий проводили на лабораторной установке для электроосаждения с объемом электролитической ячейки (ванны) 0,5л. В качестве анода использовали нерастворимый электрод из нержавеющей стали 08X10H20T2 (AISI 303). Катодами (подложками) служили пластинки из стали 08КП толщиной до 1 мм, алюминия марки АД1 толщиной 0,5 мм, латуни марки Л63 толщиной 1 мм, предварительно обезжиренные в соответствии с ГОСТ 9.402-2004. Процесс электроосаждения композиций проводили при постоянном перемешивании и термостатировании в режиме постоянного напряжения. Полученные покрытия промывали дистиллированной водой, после чего отверждали в конвективной печи при температуре 180-210 °С. При отверждении протекает частичная разблокировка полиизоционата (БПИ) в соответствии с уравнением на рисунке 3 и дальнейшее

взаимодействие свободных изоционатных групп с гидроксильными группами эпоксиаминного аддукта с образованием трехмерной сшитой структуры.

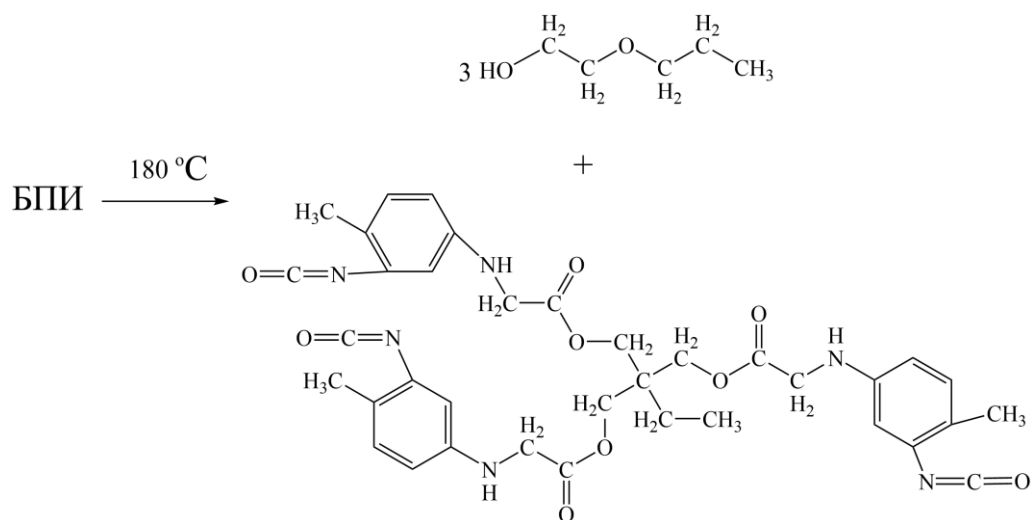


Рисунок 3 Разблокировка заблокированного полиизоцианата при 180 °С.

В главе 3 приведены результаты исследований по получению теплопроводного медь-содержащего покрытия, а также процесса соосаждения двух металлов в ходе катодного электроосаждения.

На первом этапе было установлено, что водные растворы полимерного электролита и ацетата меди агрегативно и кинетически устойчивы в широком диапазоне концентраций. Выбор ацетатной соли объясняется тем, что для перевода в водорастворимое состояние полиэлектролита используется уксусная кислота, таким образом, влияние дополнительных ионов на процесс электроосаждения исключается. Для исследования процесса электроосаждения на основе медь-содержащих композиций были приготовлены составы с различной концентрацией ацетата меди.

Условия электроосаждения и физико-химические принципы электроосаждения полимерных электролитов и гальванического осаждения металлов из водных растворов различаются: электроосаждение полиэлектролитов происходит при высоком напряжении и малой силе тока, а для электроосаждения металлов наоборот – требуются относительно малое напряжение и большая сила тока, время формирования приемлемой толщины покрытия отличается на порядок. Тем не менее, нами были найдены технологические параметры для совместного электроосаждения, которые позволили получить бездефектные металлополимерные покрытия. Для получения металлополимерных покрытий с полимерной матрицей, параметры электроосаждения исследуемых композиций были приближены к параметрам для электроосаждения полимерного электролита, а именно: режим постоянного напряжения в диапазоне 120-240 В, температура 27-35 °С, рН 5-5,5 и продолжительность 60-180 секунд.

На рисунке 4 представлена зависимость силы тока от продолжительности процесса, так называемая "токовая кривая".

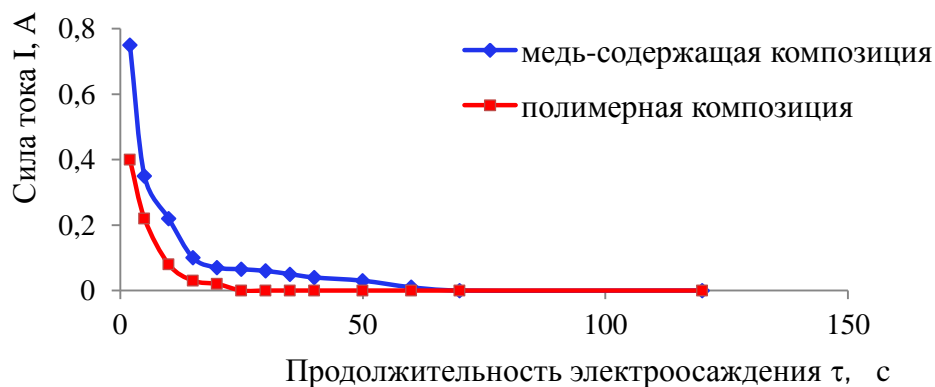


Рисунок 4 Токовые кривые полимерной и медь-содержащей композиции (18 ммоль/л).

Видно, что при электроосаждении полиэлектролита из-за образования полимерного осадка, сила тока быстро падает за счет изоляции электрода. При получении медь-полимерного покрытия наблюдается аналогичная зависимость, но время падения силы тока значительно дольше, как и начальное значение силы тока, это связано, очевидно, с тем, что осаждение меди уменьшает скорость нарастания электросопротивления металло-полимерного осадка.

Рассчитанные условные эквиваленты электроосаждения, полученные при постоянной плотности тока 1 А/дм^2 для полимерного составляют 55 мг/Кл, для медь-полимерного покрытия – 10,2 мг/Кл, при электроосаждении меди из водного раствора ацетата меди, при тех же условиях – 1,18 мг/Кл. Это означает, что введение медного электролита в полимерную композицию принципиально не меняет механизм осаждения полимерного электролита, заключающийся в том, что в прикатодном пространстве, где рН стремится к 14, аминокислотные олигомеры теряют водорастворимость, которую они приобретают в кислой среде за счет образования четвертичных аммониевых солей, и осаждаются на катоде. Введение ацетата меди приводит к уменьшению скорости электроосаждения металло-полимерного покрытия, что можно объяснить затратами электричества на электрохимическое восстановление меди на катоде.

Оптимальное напряжение электроосаждения характеризуется эффектом переосаждения, который выражается резким увеличением массы покрытий. На представленной зависимости рисунка 5 видно, что оптимальным интервалом напряжений процесса электроосаждения медь-содержащих композиций является 180-200 В.

В дальнейшем все исследования и физико-химические испытания покрытий проводились на образцах, полученных при напряжении 200 В в течение 2 минут.

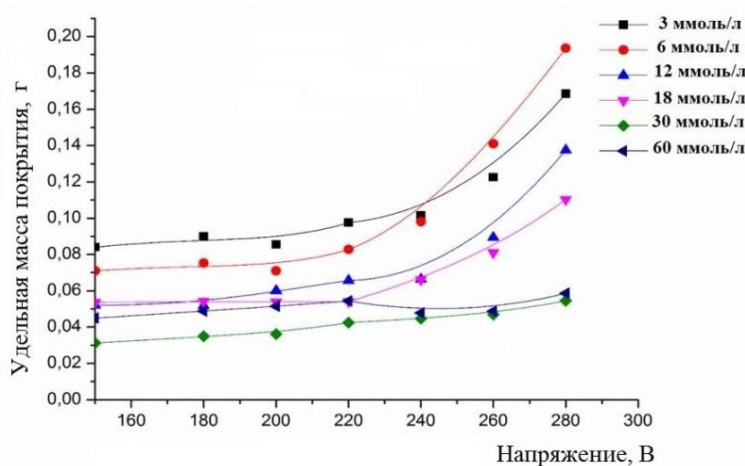


Рисунок 5 Зависимость прироста массы катодного осада от напряжения электроосаждения.

Присутствие меди в полученных покрытиях было подтверждено в ходе элементного анализа. На рисунке 6 представлена зависимость содержания меди в покрытии от концентрации меди в композиции для электроосаждения. Видно, что с увеличением концентрации ацетата меди в композиции пропорционально растёт её содержание в медь-полимерном покрытии.

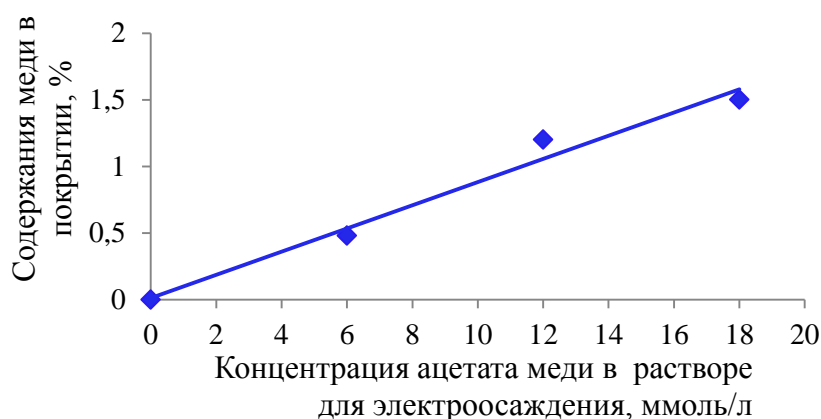


Рисунок 6 Зависимость содержания меди в покрытии от концентрации ацетата меди в растворе для электроосаждения.

При сравнении внешнего вида термоотвержденных покрытий, полученных при различных концентрациях ацетата меди, установили, что при концентрации ацетата меди в растворе для электроосаждения выше значения 18 ммоль/л, качество покрытий значительно снижается - ухудшается адгезия и внешний вид. Для дальнейших исследований выбрана композиция с концентрацией ацетата меди 18 ммоль/л, которая обеспечивает максимальное содержание меди в покрытии, при этом его качество остается высоким.

Были исследованы характеристики полученных медь-полимерных покрытий - коррозионная стойкость, микротвердость, также исследован процесс электроосаждения медь-полимерных покрытий на различных подложках. Выявлено влияние подложек на процесс электроосаждения, особенно на алюминиевой подложке, что связано с наличием на ее поверхности оксидных слоев. Также приведены результаты исследования свойств полученных покрытий.

Механизм осаждения меди в матрице полимерного электролита можно охарактеризовать, определив содержание меди в покрытии при различном времени

нанесения. Для этого получали образцы покрытий при различном времени нанесения и прочих одинаковых параметрах. Пластинку из каждого временного режима с неотвержденным покрытием помещали в разбавленный раствор уксусной кислоты (5 %) в котором электроосажденный металло-полимерный осадок полностью растворяется, после чего пробу анализировали на содержание меди методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. На рисунке 7 представлена зависимость содержания меди в анализируемых пробах и привеса массы медь-полимерных покрытий во время процесса нанесения.

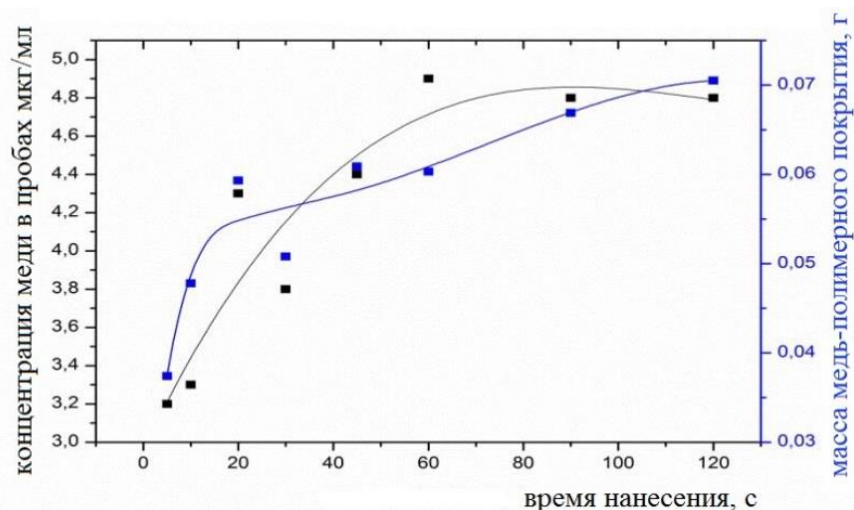


Рисунок 7 Зависимость концентрации меди в пробах и привеса массы медь-полимерных покрытий от времени электроосаждения.

Видно, что характер кривых изменения концентрации меди в пробах идентичен увеличению общей массы покрытия, что дает основание предполагать, что соосаждение меди и полиэлектролита протекает одновременно и с той же скоростью.

На рисунке 8 приведена зависимость содержания меди в медь-полимерных покрытиях. Содержание меди было рассчитано по формуле 1 на основе данных проведенного эксперимента:

$$\omega = \frac{c \cdot V}{m_{нк} \cdot 10^6} \cdot 100\% \quad (1),$$

где c – концентрация меди в анализируемой пробе мкг/мл, V – объем соответствующей пробы, мл, $m_{нк}$ – масса неотвержденного покрытия, г.

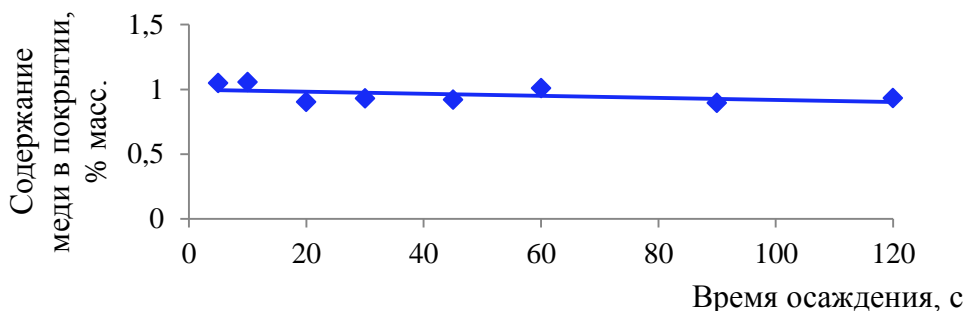


Рисунок 8 Зависимость содержания меди в покрытии от времени электроосаждения.

Видно, что содержание меди остается неизменным на протяжении всего процесса. Это показывает, что медь в покрытии распределена равномерно, что подтверждает ее непрерывное осаждение в процессе электроосаждения.

Процесс образования трехмерной структуры при термоотвреждении электроосажденного полимерного осадка происходит за счет разблокировки изоцианатных групп и дальнейшего их взаимодействия с функциональными группами пленкообразующего. Для выяснения влияния меди на процесс термоотвреждения покрытия были проведены исследования неотвержденных покрытий методом ДСК, результаты которых представлены на рисунке 9.

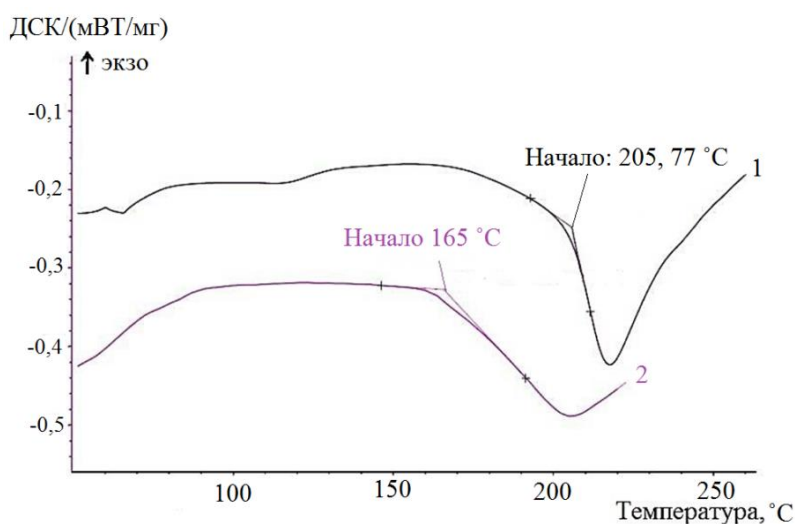


Рисунок 9 Термограммы полимерного (1) и медь-полимерного (2) покрытий.

Видно, что в сравнении с чистым полимерным покрытием процесс термоотвреждения медь-полимерного покрытия начинается примерно на 40 °C раньше, что, как мы предполагаем, может быть связано с каталитическим действием меди на процессы сшивки полимера. Для подтверждения этого предположения была определена зависимость изменения количества гель-фракции в отвержденных покрытиях от концентрации меди в композиции для электроосаждения. Показано, что уже при концентрации ацетата меди 6 ммоль/л гель-фракция достигает 92,6 %, что может указывать на структурирующую роль меди в покрытии. Косвенным подтверждением этого предположения являются результаты определения средней молекулярной массы отрезка цепи, рассчитанные в соответствии с теорией Флори-Ренера. По данным расчета равновесного набухания в выбранном термодинамически активном растворителе – бутилцеллозоле средняя молекулярная масса отрезка цепи, заключенная между узлами сетки, для полимерного покрытия составляет 975 г/моль, тогда как для медь-полимерного покрытия, средняя молекулярная масса цепи, заключенная между узлами сетки – 204 г/моль. Это показывает, что степень сшивки медь-полимерного покрытия по сравнению с полимерным покрытием увеличилась в три раза.

Подтверждение предположения о том, что у полимерного покрытия более рыхлая сетка, чем у медь-полимерного показывают данные термомеханических исследований, представленные в таблице 1.

Таблица 1 Результаты термомеханических исследований.

Медь-полимерное покрытие с различной концентрацией ацетата меди, моль/л	T_1 , °С - температура начала релаксации внутренних напряжений в покрытии	T_2 , °С - температура фазового перехода второго рода
0	78	157
0,003	104	183
0,03	127	208

Видно, что обе температуры фазовых переходов второго рода в случае медь-полимерных покрытий существенно возрастают, что и должно быть при увеличении степени сшивки покрытий.

Известно, что одним из наиболее распространённых методов получения наноразмерных частиц металла является восстановление металлов из их солей в присутствии ПАВ. При электровосстановлении ионов металла образующиеся атомы металла соединяются в ассоциаты, которые стабилизируются полимерным электролитом в прикатодном пространстве и входят в состав покрытия в виде кластеров наноразмерных частиц меди. Мы предположили, что при совместном электроосаждении меди и полимерного электролита создаются именно такие условия. Для подтверждения этого предположения с помощью сканирующего атомного силового микроскопа изучали морфологию покрытия. На рисунке 10 приведены микрофотографии медь-полимерного и полимерного покрытий.

Видно, что медь-полимерное покрытие включает неправильной формы ассоциаты кластеров наноразмерных металлических частиц размером от 40 до 200 нм и имеет поверхность с развитым рельефом. Для медь-полимерных покрытий характерно также явление плазмонного резонанса с увеличением поглощения с 2,8 для полимерного покрытия до 9,0 относительных единиц для медь-полимерного покрытия, что характерно для нанонаполненных металл-содержащих систем. Из представленных данных можно сделать вывод, что электроосаждение полиэлектролитов и солей металла из общего электролита может являться новым методом получения *in-situ* наночастиц металла в полимерной матрице лакокрасочного покрытия с формированием наноструктурированных металлополимерных покрытий.

Из проведенных физико-химических исследований можно сделать вывод, что соосаждение меди и полиэлектролита протекает и одновременно, и с постоянной скоростью, причем медь равномерно распределена по всей толщине покрытия. При этом добавки ацетата меди способствуют формированию наноструктурированных металлополимерных покрытий с более сшитой трехмерной структурой.

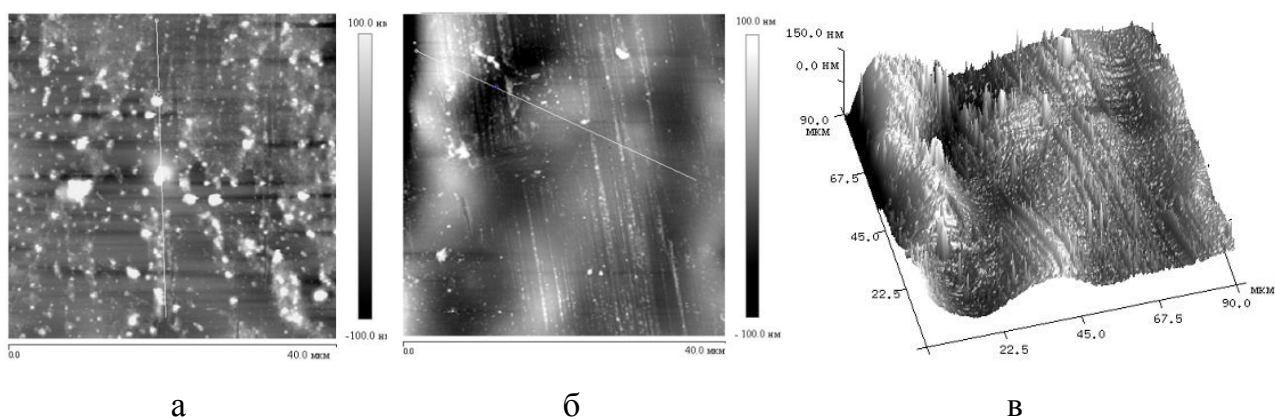


Рисунок 10 Микроморфология покрытий, а – медь-полимерное, б – полимерное; в – топография поверхности медь-полимерного покрытия.

В таблице 2 представлены свойства медь-полимерного покрытия, полученного при определенных оптимальных параметрах в сравнении с полимерным покрытием.

Таблица 2 Свойства медь-полимерных покрытий.

Свойства покрытия	Полимерное	Медь-полимерное	Пигментир. полимерное	Пигментир. медь-полимерное
Толщина, мкм	23-25	15-18	28-30	23-25
Адгезия, ГОСТ 31149-2014, балл	0	0	0	0
Прочность при ударе, ГОСТ Р 53007-2008, см	70	100	90	100
Твёрдость, ГОСТ Р 54586-2011, усл.ед.	5Н	7Н	7Н	9Н
Эластичность при изгибе, ГОСТ 31974-2012, мм	1	1	1	1
Стойкость к статическому действию 3% раствора NaCl, ч	720	720	1000	1000

Можно предположить, что формирование наноразмерной структуры медь-полимерного покрытия может придать ему новые интересные свойства.

Видно, что при неизменной хорошей адгезии, по сравнению с полимерным покрытием, медь-полимерное покрытие обладает повышенной твердостью и в то же время, высокой эластичностью. Удивительным является сочетание высокой эластичности и повышенных значений твердости покрытий. Возможное объяснение этого может быть связано с формированием в полимерной матрице кластеров наночастиц металлов. Известно, что подобными свойствами обладают полимерные композиты с наноразмерными наполнителями. Защитные свойства медь-полимерного покрытия остаются неизменными, что свидетельствует о том, что в покрытии отсутствует коррозионно-опасный контакт сталь-медь.

Как было указано ранее, при выборе металла для проведения совместного электроосаждения на катоде металла и полимерного связующего руководствовались

идеей о возможности создания теплопроводящего покрытия. Коэффициент теплопроводности зависит от температуры, поэтому его определяли при различной средней температуре стенки (образца). Для медь-полимерного покрытия коэффициент теплопроводности составил 1,817 Вт/м·К, что превышает в 1,9 раза значение, полученное для полимерного покрытия 0,968 Вт/м·К

Коэффициент теплопроводности медь-полимерных покрытий превышает коэффициент теплопроводности полимерных покрытий в 1,5-1,9 раз. Общее количество теплоты Q , которое передается через поверхность стенки, площадью A за время τ выражается формулой 2:

$$Q = \frac{\lambda}{\delta} \cdot \Delta T \cdot A \cdot \tau \quad (2)$$

С учетом увеличения коэффициента теплопроводности и снижения толщины покрытия параметр λ/δ может достигать значения 2. Из этого следует, что общее количество теплоты, которое передается через поверхность, в зависимости от изменения температурного параметра ΔT , может также увеличиваться в 1,5–2 раза, что принципиально важно для тепловыделяющих приборов, таких как, например, бытовые радиаторы и конвекторы, для покрытий которых и используется метод электроосаждения.

Технология получения медь-полимерных покрытий и состав композиции для их получения защищен патентом РФ «Композиция и способ получения теплопроводных металлополимерных покрытий с повышенной твердостью методом катодного электроосаждения».

Для наполненной пигментом медь-полимерной композиции был разработан технологический регламент на ее применение. Проведена окраска опытной партии конвекторов с повышенной теплоотдачей на предприятии АО «Сантехпром» (г. Москва). Было подтверждено увеличение коэффициента теплоотдачи для окрашенного в соответствие с разработанной технологией радиатора по сравнению с обычными серийными образцами.

Рассмотрены особенности получения биметаллополимерных покрытий на основе меди и никеля, меди и кадмия. В связи с тем, что для изготовления тепловыделяющих приборов используется не только сталь, но и алюминий и латунь, были определены оптимальные условия нанесения медь-полимерной композиции на эти подложки, и изучены свойства формирующихся покрытий. В качестве металлов для повышения защитных свойств использовали кадмий и никель, т.к. известно, что данные металлы образуют коррозионностойкие покрытия.

На рисунках 11 и 12 приведены зависимости, отражающие процесс осаждения металлов в ходе соосаждения с полиэлектролитом.

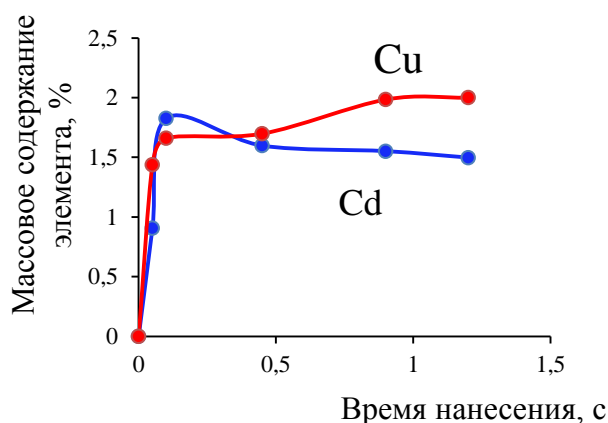


Рисунок 11 Содержание элементов в Cd - Cu-Полимерном покрытии.

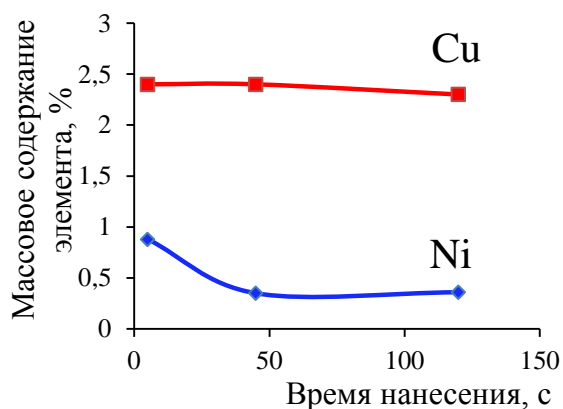


Рисунок 12 Содержание элементов в Ni -Cu-Полимерном покрытии.

Элементный состав покрытий определяли в ходе энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа. Из приведенных зависимостей можно сделать вывод, что содержание меди в биметаллических покрытиях практически не изменяется в течение процесса электроосаждения, что подтверждает равномерный характер осаждения, в то время как содержание Cd и Ni максимально в первые 5 с процесса. Эти данные показывают, что никель и кадмий концентрируются у подложки. Это привело к увеличению защитных свойств биметалло-полимерных покрытий. Установлено, что при введении в медь-содержащие покрытия никеля или кадмия коррозионная стойкость в среде раствора 3 % NaCl увеличилась с 720 ч до 1000 ч, при этом теплопроводность таких покрытий относительно медь-содержащих снижается незначительно для Cu-Ni-полимерных – 1,460 Вт/м·К и 1,7447 Вт/м·К Cu-Cd-полимерных покрытий.

ВЫВОДЫ

1. Установлена принципиальная возможность получения медь-полимерных покрытий сочетанием в едином процессе электроосаждения аминоксодержащего полимерного электролита с электрохимическим осаждением ацетата меди на катоде. Разработан оптимальный состав композиций и условия электроосаждения для получения медь-полимерных покрытий хорошего качества.
2. С помощью методов физико-химического анализа установлен механизм электроосаждения и формирования медь-полимерного покрытия. Доказано, что соосаждение меди и полиэлектролита протекает и одновременно, и с постоянной скоростью, причем медь равномерно распределяется по всей толщине покрытия и практически не контактирует с металлической подложкой. Показано, что электроосаждение полиэлектролитов и солей металла из общего электролита может являться новым методом получения *in-situ* наночастиц металла в полимерной матрице лакокрасочного покрытия с формированием наноструктурированных

металлополимерных покрытий. При этом соединения меди в покрытии оказывают каталитическое действие на процесс термоотверждения.

3. Установлено, что медь-полимерные покрытия при сохранении хорошей адгезии и эластичности превосходят полимерные покрытия по твердости и прочности, являются стойкими к действию коррозионной среды и обладают теплопроводностью в 1,5 раза большей по отношению к чисто полимерным покрытиям.

4. Исследовано влияние природы подложки (медной, латунной, стальной и алюминиевой) на процесс катодного электроосаждения, формирование покрытия и свойства получаемых полимерных и медь-полимерных покрытий.

5. Получены биметаллополимерные никель-медь- и кадмий-медь- полимерные покрытия, обладающие повышенными защитными свойствами и высокими значениями теплопроводности.

6. Разработана композиция для получения медь-полимерных покрытий методом катодного электроосаждения с увеличенной теплопроводностью, предназначенная для окраски бытовых конвекторов и технологический регламент на ее применение. Проведена окраска опытной партии конвекторов с повышенной теплоотдачей на предприятии АО «Сантехпром» (г. Москва), подтвердившие при испытании повышенную теплоотдачу.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Квасников М.Ю., Романова О.А., Силаева А.А., Киселев М.Р., Королев Ю.М., Антипов Е.М., Крылова И.А. Лакокрасочные никель-полимерные покрытия, получаемые электроосаждением // Журнал Прикладной химии. 2015. Т. 88, вып.11, С.1658-1664 (Scopus, WoS).

2. Квасников М.Ю., Романова О.А., Уткина И.Ф., Смирнов К.Н., Киселёв М.Р., Королёв Ю.М., Крылова И.А., Антипов Е.М., Силаева А.А., Получение металлополимерных покрытий совместным электроосаждением на катоде полимерных электролитов и металлов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2015. Т. 57. С. 361-361 (Scopus, WoS).

3. Силаева А.А., Квасников М.Ю., Варанкин А.В., Антипов Е.М., Киселев М.Р. Лакокрасочные теплопроводные медь-полимерные покрытия, получаемые электроосаждением // Журнал Прикладной химии. 2015. т. 88, вып.12, С.1699-1702 (Scopus, WoS).

4. Квасников М.Ю., Павлов А.В., Силаева А.А., Варанкин А.В., Антипов Е.М., Киселев М.Р., Крылова И.А., Королев Ю.М. Свойства металлополимерных покрытий, получаемых совместным электроосаждением на катоде полиэлектролита и металлов // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. т. 52, № 6, С. 640-649 (Scopus, WoS).

5. Силаева А.А., Квасников М.Ю., Лукьянскова А.И., Макаров А.В., Лвин Ко Ко, Киселев М.Р.. Исследование процесса соосаждения двух металлов в ходе формирования лакокрасочных покрытий методом катодного электроосаждения // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. Вып. 2. С. 293-29 (Scpus, WoS).
6. Квасников М.Ю., Романова О.А., Павлов А.В., Силаева А.А., Лвин Ко Ко. Наноструктурированные лакокрасочные металлополимерные покрытия // Российские нанотехнологии. 2018. Том 13. № 1-2, С. 65-70 (Scpus, WoS).
7. А. А. Силаева, А. В. Варанкин, А. И. Лукьянскова, Квасников М.Ю, Боровкова А.В., Точилкина Е.О., Уткина И.Ф. Металлополимерные покрытия на основе аминоксодержащего полиэлектролита и ацетата меди, получаемые методом катодного электроосаждения // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. С. 59–61.
8. Silaeva A.A., Kvasnikov M.Yu., Varankin A.V. Thermal conductivity of copper-polymer coatings obtained by cathode electrodeposition method. Proceedings of X International scientific and practical remote conference "Science and education" Wiesbaden, Germany. 2015. P. 32-35.
9. Силаева А.А., Варанкин А.В., Лукьянскова А.И., Квасников М.Ю. Новые медь-полимерные наноструктурированные покрытия. В книге: Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности. VII Международная конференция Российского химического общества имени Д.И. Менделеева, посвященная 100-летию со дня рождения Л.А. Костандова. 2015. С. 133-135.
10. Силаева А.А., Лукьянскова А.И., Макаров А. В., Квасников М. Ю., Пелясова Д.А., Лакокрасочные металлополимерные покрытия, полученным путем совместного электроосаждения меди, никеля и полимерного связующего на катоде // Успехи в химии и химической технологии. РХТУ. 2016. Т. 30. № 10 (179). С. 88-9012.
11. Квасников М.Ю., Романова О.А., Силаева А.А., Павлов А.В., Антипов Е.М. Покрытия, получаемые совместным электроосаждением полимерных электролитов и металлов. Каргинская конференция «Полимеры 2017» МГУ. Москва. 2017. С. 35-36.
12. Квасников М.Ю., Силаева А.А., Варанкин А.В, Квасников Т.М., Радыгина Л.А. Патент РФ № 2613798 «Композиция и способ получения теплопроводных металлополимерных покрытий с повышенной твердостью методом катодного электроосаждения» от 21.03.2017 (приоритет от 07.10.2015).

Заказ №

Объем п.л.

Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева